LE

JOURNAL

DE

PHYSIQUE

Fondé par J.-Ch. d'ALMEIDA

ET LE

RADIUM

Fondé par Jacques DANNE

PUBLICATION DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Subventionnée par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

ANNÉE 1946

TOME VII — SÉRIE VIII

SOCIÉTÉ JOURNAL DE PHYSIQUE, ÉDITEUR

Administration :
12, place de Laborde, PARIS-VIII[e]
Téléphone : LABORDE 23-38

Rédaction :
10, rue Vauquelin, PARIS-V[e]
Téléphone : GOBELINS 11-02

TABLE DES ARTICLES DU TOME VII

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

CHAUFFAGE PAR INDUCTION D'UN DISQUE CIRCULAIRE MINCE NORMAL AUX LIGNES DE CHAMP

Par M. G. RIBAUD.

Sommaire. — L'étude théorique et expérimentale de l'énergie dissipée par induction dans un disque conducteur disposé normalement à un champ magnétique alternatif a mis en évidence le fait nouveau suivant; lorsque l'on fait décroître l'épaisseur, l'énergie dissipée décroît d'abord, passe par un minimum, puis croît très rapidement pour atteindre une valeur maximum avant de décroître jusqu'à zéro. L'importance de ce maximum est d'autant plus marquée que le rapport entre le rayon du disque et l'épaisseur de la couche de peau est plus élevé.

Des formules sont données qui précisent la hauteur optimum et la valeur de l'énergie maximum recueillie; elles permettent de tirer un certain nombre de conclusions applicables au cas pratique du chauffage par induction.

Nous envisagerons ici le chauffage par induction d'un disque circulaire conducteur de résistivité ρ, de rayon r, d'épaisseur uniforme h, et dont l'axe zz' coïncide avec la direction des lignes de force d'un champ inducteur sinusoïdal

$$H = H_0 \sin \omega t \quad (^1).$$

A l'extérieur du disque et à une distance suffisante, le champ H est supposé uniforme; au voisinage

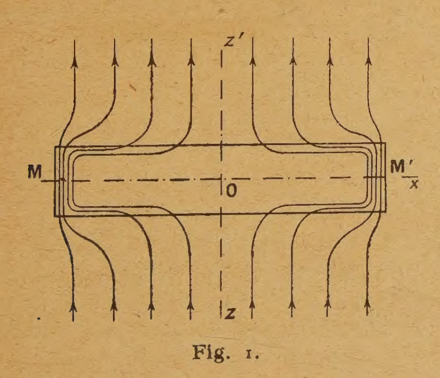


Fig. 1.

des deux surfaces terminales les lignes de force s'incurvent vers l'extérieur, pénètrent dans le métal en dessinant un champ de forces qui est évidemment de révolution autour de l'axe zz' (*fig.* 1). On peut prévoir également que les courants induits, par raison de symétrie, dessinent des cercles,

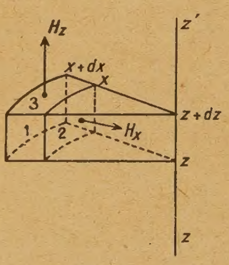


Fig. 2.

centrés sur zz' et dont les plans sont parallèles aux faces terminales du disque; en d'autres termes le champ H et la densité de courant σ sont, en chaque point du disque, uniquement fonction de x et de z.

Équations générales. — Pour la résolution d'un tel problème, au lieu d'écrire les équations générales de Maxwell, il est plus commode d'appliquer directement les théorèmes d'Ampère et de Faraday aux surfaces 1, 2, 3 de la portion du solide comprise entre les plans z, $z + dz$ et les cylindres de rayons x et $x + dx$ (*fig.* 2).

(1) Les résultats essentiels ont été donnés antérieurement. G. RIBAUD, *C. R. Acad. Sc.*, 1943, 216, p. 377.

Le théorème d'Ampère, appliqué à la surface 1, fournit immédiatement

$$4\pi\sigma = \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x}. \qquad (1)$$

L'application du théorème de Faraday aux surfaces 2 et 3 fournit les deux relations

$$\rho \frac{\partial\sigma}{\partial z} = \frac{\partial H_x}{\partial t} \qquad (2)$$

et

$$\frac{\partial\sigma}{\partial x} + \frac{\sigma}{x} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial H_z}{\partial t}. \qquad (3)$$

Cas d'un disque de faible hauteur par rapport au diamètre. Cas des fréquences élevées. — Dans tout ce qui suit nous étudierons uniquement le cas d'un disque dont la hauteur est faible par rapport au diamètre, et nous supposerons d'abord la fréquence suffisante pour que l'épaisseur de peau soit nettement inférieure à h. Les lignes de force sont alors, à l'intérieur du disque, sensiblement parallèles aux faces terminales, et l'on se rend facilement compte que, dans l'équation (1), le terme $\frac{\partial Hz}{\partial x}$ est négligeable par rapport à $\frac{\partial Hx}{\partial z}$ [2]. L'équation (1) se réduit alors à la suivante :

$$4\pi\sigma = \frac{\partial H_x}{\partial z}, \qquad (1^{bis})$$

qui, combinée à la relation (2), fournit immédiatement

$$\frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} = \frac{4\pi}{\rho}\frac{\partial H_x}{\partial t}. \qquad (4)$$

Cette équation, d'ailleurs classique, traduit le fait que la composante H_x du champ est répartie en profondeur suivant la loi

$$H_x = H_1 e^{-\frac{z}{\varepsilon}} \sin\left(\omega t - \frac{z}{\varepsilon}\right) \qquad (5)$$

(z, distance à la face terminale);

de même, en vertu de l'équation (1 *bis*), la densité de courant σ est représentée par la relation

$$4\pi\sigma_z = \frac{H_1}{\varepsilon} e^{-\frac{z}{\varepsilon}}\left[\sin\left(\omega t - \frac{z}{\varepsilon}\right) + \cos\left(\omega t - \frac{z}{\varepsilon}\right)\right]. \qquad (6)$$

La décroissance du courant s'effectue en profondeur à partir de la surface libre suivant une loi exponentielle, l'épaisseur de peau ε étant d'ailleurs fournie par la relation classique

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\rho}{2\pi\omega}}.$$

Au point de vue de la répartition du courant en profondeur, dans les faces terminales du disque, tout se passe, on le voit, comme dans le cas d'un conducteur ordinaire parcouru par un courant alternatif, ou, dans le cas de la paroi latérale d'un cylindre placé dans un champ alternatif parallèle à son axe. Ici le problème est toutefois plus complexe en ce que, dans les formules (5) et (6), la valeur du champ superficiel H_1 et, par suite, celle de la densité superficielle de courant, ne sont pas précisées; toutes deux sont fonction du rayon x.

Variation de la densité de courant avec la distance x à l'axe. — Les équations générales précédentes ne permettent pas, de façon simple, d'aborder le problème de la répartition de la densité de courant σ en fonction de la distance x à l'axe. Il est intéressant de noter que ce problème se confond avec celui de la recherche d'une *répartition plane de courants fournissant au voisinage du plan, un champ normal indépendant de x*. En effet, comme les lignes de force et les courants induits sont limités à la couche superficielle d'épaisseur ε, il en résulte que dans tout le plan médian MM′ du disque (*fig.* 1), le champ total est nul; en d'autres termes l'ensemble des deux couches de courants superficiels circulaires doit produire, dans toute la région MM′ un champ uniforme égal à $-H_0$ ou, ce qui revient au même, chaque couche terminale doit fournir un champ axial égal à $\frac{-H_0}{2}$ [3].

Il est raisonnable d'admettre également que, dans tout autre plan parallèle à MM′, chaque couche doit donner, pour son compte, un champ normal également uniforme, la somme des champs fournis par les deux couches restant bien entendu égale à H_0. Cela entraîne évidemment que, dans chaque plan z, la composante H_z du champ total ne dépend pas de x, mais uniquement de z.

Dans ces conditions l'équation (3) fournit, pour un plan z dans lequel le champ axial a la valeur uniforme H_z

$$\frac{d\sigma}{dx} + \frac{\sigma}{x} = \frac{\omega}{\rho} H_z,$$

équation qui s'intègre immédiatement et fournit

$$\sigma_z = \frac{H_z x}{4\pi\varepsilon^2}. \qquad (7)$$

Le rapprochement de cette relation avec l'équation (6) montre que H_z, comme H_x, varie exponentiellement en profondeur et peut être représenté

[2] Nous trouverons plus loin une justification de cette approximation; en tout point à l'intérieur du disque H_z a une valeur faible et sensiblement uniforme dans un plan z. Nous négligeons, bien entendu, ce qui se passe sur la paroi latérale du disque.

[3] Nous supposons négligeable le champ produit par la couche cylindrique terminale.

par la formule

$$H_z = \frac{H_1 \varepsilon e^{-\frac{z}{\varepsilon}}}{x}. \tag{8}$$

Nous préciserons plus loin la valeur de H_1 et, par suite, celle de σ; contentons-nous de noter ici *que la densité σ des courants induits dans le disque, nulle au centre, varie proportionnellement à x.* On peut d'ailleurs arriver à cette conclusion par les deux raisonnements approchés suivants.

Comme nous étudions le champ en un point au voisinage immédiat de la couche terminale, il est logique d'admettre que tout se passe, pour un tel point A (*fig.* 3), comme si l'on avait affaire à

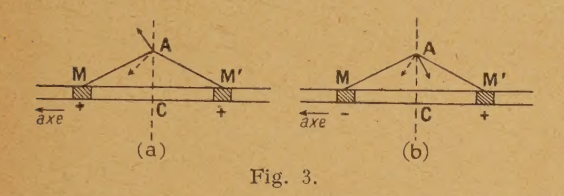


Fig. 3.

une nappe de courants parallèles (4). Or une nappe de densité uniforme donnerait en A un champ normal nul (*fig.* 3 *a*); si l'on superpose à cette nappe une autre nappe, dont la densité, nulle en C, varie lineairement autour de C (négative en M, positive en M') (*fig.* 3 *b*), elle produit en A un champ normal à la nappe. Pour que le champ reste uniforme quel que soit le point C, il faut évidemment que la densité varie linéairement en fonction de x.

On peut également remarquer que, si l'on considère un plan distant de MM' d'une quantité faible δ, dans ce plan l'une des couches donne un champ que l'on peut écrire

$$\frac{H_0}{2}\left[1 + \varphi\left(\frac{\delta}{r}\right)\right];$$

l'autre couche donne un champ

$$\frac{H_0}{2}\left[1 + \varphi\left(-\frac{\delta}{r}\right)\right];$$

pour que la somme des deux champs reste égale à H_0 quel que soit δ, il faut que la fonction φ soit du premier degré en $\frac{\delta}{r}$. Un calcul simple montre que, sur l'axe de révolution zz', il ne peut en être ainsi que si la répartition de la densité de courant est linéaire (5).

Signalons enfin qu'il nous a été possible d'établir expérimentalement la proportionnalité ci-dessus en découpant le disque en anneaux séparés par un très faible intervalle isolant et vérifiant que les vitesses d'échauffement de ces anneaux sont sensiblement proportionnelles au carré de leur rayon moyen.

Valeurs absolues des courants induits et énergie dissipée dans le disque. — Jusqu'ici nous n'avons pas précisé la valeur absolue de la densité de courant induite dans le disque par le champ inducteur alternatif H_0. On y arrive en effectuant le calcul du champ produit sur l'axe par une couche de densité proportionnelle à x et écrivant que ce champ a pour valeur $\frac{H_0}{2}$.

Appelons i la valeur du courant comptée par unité de longueur sur le rayon du disque et intégrée sur l'épaisseur ε (6); cette intensité peut s'écrire $i = ax$. Le champ total produit par une telle couche, de rayon r, en son centre s'écrit

$$H = \int_0^r \frac{2\pi i}{x}\,dx = 2\pi a r.$$

En l'égalant à $\frac{H_0}{2}$, il vient

$$\boxed{a = \frac{H_0}{4\pi r}.} \tag{9}$$

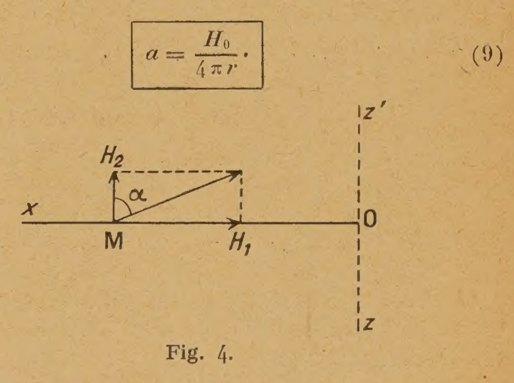


Fig. 4.

On déduit aisément de là qu'à la surface du disque le champ radial H_1 est égal à $\frac{H_0 x}{r}$ et et champ normal H_2 à la valeur uniforme

$$\frac{H_0 \varepsilon}{r}\left(\text{tg}\,\alpha = \frac{x}{\varepsilon}\right) \quad (\textit{fig. } 4).$$

Connaissant le cœfficient a, on en déduit aisément la valeur de l'énergie W dissipée sur une face du disque

$$W = \int_0^r \rho \frac{2\pi x}{\varepsilon} i^2\,dx = H_0^2 \frac{\rho r^2}{32\pi\varepsilon}. \tag{10}$$

Pour l'ensemble des deux faces, on a, en désignant par H_{eff} le champ efficace,

$$\boxed{W_m = H_{\text{eff}}^2 \frac{\rho r^2}{8\pi\varepsilon}.} \tag{10bis}$$

(4) Perpendiculaires au plan de figure.

(5) Dans ce cas la fonction φ a pour valeur $\frac{\pi h}{2r}$.

(6) En vertu de l'équation (6), on a

$$i = \frac{H_1}{4\pi}.$$

Pour justifier un raisonnement que nous donnerons plus loin, nous allons reprendre le calcul précédent sous une forme toute différente; pour cela nous assimilerons les deux faces planes du disque à des circuits dont nous calculerons la résistance et la self-inductance, nous aurons ensuite l'énergie dissipée grâce aux formules classiques dans lesquelles nous introduirons le flux inducteur $\pi r^2 H_0$ et la force électromotrice $E = \pi r^2 H_0 \omega$.

Si nous représentons par $i = ax$ le courant induit par unité de longueur du rayon, le champ produit par les deux couches de courant de rayon total r est égal à $4\pi ar$, et le flux produit par des couches a pour valeur $4\pi^2 ar^3$; comme l'intensité totale induite est $I = ar^2$, il en résulte que la self-inductance de l'ensemble des deux circuits a pour valeur

$$\boxed{L = 4\pi^2 r.} \tag{11}$$

Quant à la résistance R, nous l'obtenons en divisant l'énergie dissipée dans les deux plans $W = \frac{\pi\rho a^2 r^4}{\varepsilon}$ par le carré du courant total I, ce qui fournit

$$\boxed{R = \frac{\pi\rho}{\varepsilon}.} \tag{12}$$

Dans un tel conducteur le décalage φ entre force électromotrice et courant est donné par

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{L\omega}{R} = \frac{2r}{\varepsilon}. \tag{13}$$

On voit que sa valeur est élevée et que, dans ces conditions, l'énergie W_m dissipée dans l'ensemble des deux faces s'ecrit

$$W_m = \frac{E^2 R}{R^2 + L^2\omega^2} \simeq \frac{E^2 R}{L^2\omega^2} = H_{\text{eff}}^2 \frac{\rho r^2}{8\pi\varepsilon}.$$

On retrouve bien ainsi l'expression (10 *bis*); ceci ne doit d'ailleurs pas nous surprendre, car les relations explicitées au cours des calculs sont en fait les mêmes, seule la terminologie diffère.

Cas où la hauteur h du disque devient faible par rapport à ε. — Les calculs p écédents sont valables tant que la hauteur du disque reste supérieure à quelques ε; les deux couches planes induites terminales, d'épaisseur ε, restent en fait indépendantes l'une de l'autre. Il n'en est évidemment plus de même lorsque h devient nettement plus faible que ε.

Nous allons supposer h beaucoup plus faible que ε; dans ces conditions, l'on peut admettre que les courants induits sont répartis uniformément en profondeur dans le métal, ils restent circulaires, axés sur zz'; nous admettrons que leur loi de variation radiale est ici encore une loi de proportionnalité avec x.

Dans ces conditions la self-inductance du disque est donnée par l'expression (11) et sa résistance R par l'expression

$$R = \frac{2\pi\rho}{h} \quad [7].$$

L'énergie W dissipée dans le disque par un champ inducteur H_0 est alors donnée par l'expression

$$W = \frac{E^2 R}{R^2 + L^2\omega^2} \qquad \text{avec } E = \pi r^2 H_0 \omega. \tag{14}$$

Si l'on modifie la hauteur du disque, l'*énergie dissipée passe par un maximum* lorsque $R = L\omega$, et cette énergie maximum prend la valeur $W = \frac{E^2}{2R}$; la première des deux égalités fournit immédiatement pour la hauteur optimum la relation

$$\boxed{h_{\text{opt}} = \frac{\rho}{2\pi r\omega} = \frac{\varepsilon^2}{r},} \tag{15}$$

la seconde donne, pour l'énergie maximum, la valeur

$$\boxed{W_M = H_0^2 \frac{r^3\omega}{8} = \frac{H_{\text{eff}}^2 \rho r^3}{8\pi\varepsilon^2}.} \tag{16}$$

On en conclut que, pour un même métal et pour un même courant inducteur de fréquence déterminée, il existe une hauteur fournissant une énergie maximum; *cette hauteur optimum varie en raison inverse du diamètre*; quant à l'*énergie maximum, elle varie proportionnellement au cube du diamètre, elle est indépendante de la résistivité de la substance.*

On remarquera que la hauteur optimum fournie par l'expression (15) est nettement plus faible que ε puisque, comme nous l'avons précisé dès le début, le rayon r est supposé beaucoup plus grand que ε; le calcul précédent est donc rigoureux; on peut même prévoir la forme de la courbe qui fixe W en fonction de la hauteur h.

Si, en effet, dans l'équation (14) on explicite les grandeurs E, R et $L\omega$ en fonction de h, il vient

$$W = H_{\text{eff}}^2 \frac{\rho r^3}{4\pi\varepsilon^2} \frac{\frac{hr}{\varepsilon^2}}{1 + \frac{h^2 r^2}{\varepsilon^4}}. \tag{17}$$

Dans cette relation apparaît le nombre sans dimensions $\frac{hr}{\varepsilon^2}$ et l'on peut tracer (*fig.* 5) la courbe de variation de W ou mieux celle du dernier rapport, en fonction de $\frac{hr}{\varepsilon^2}$. Cette courbe (en trait plein) passe par un maximum pour $\frac{hr}{\varepsilon^2} = 1$, puis décroît. Bien entendu la relation (17) cesse d'être valable dès que la hauteur h atteint deux ou trois fois

[7] Une distribution de courants uniforme conduirait à une résistance moitié moindre.

l'épaisseur de peau; nous avons vu plus haut que c'était alors la formule (10 *bis*) qui convenait. Il va de soi également que si l'on continue à faire croître h, les courants qui se développent sur le pourtour du cylindre entraînent un accroissement de l'énergie recueillie. En d'autres termes la courbe précédente doit se raccorder avec celle qui fixe l'énergie recueillie dans un cylindre de grande hauteur.

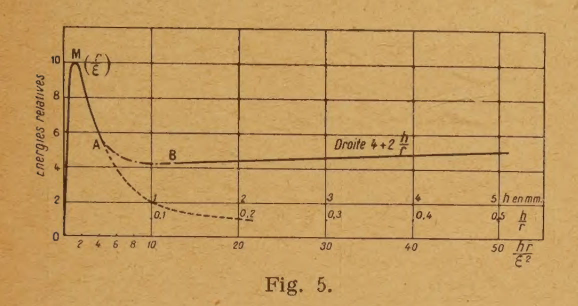


Fig. 5.

En ce qui concerne cette dernière énergie nous nous bornons à rappeler que l'on peut la traduire par la relation

$$W_h = H_{eff}^2 \frac{\rho r^2}{8\pi\varepsilon}\left(4 + 2\frac{h}{r}\right). \tag{18}$$

Si l'on se reporte à l'expression (16) et si on la compare à la relation (18) en remarquant que le facteur $H_{eff}^2 \frac{\rho r^2}{8\pi\varepsilon}$ se trouve commun aux deux relations, on voit qu'en valeurs relatives l'ordonnée maximum W_m est égale à $\frac{r}{\varepsilon}$ et W_h est égale à $\left(4 + \frac{2h}{r}\right)$.

Si nous envisageons le cas concret d'un disque de plomb de diamètre 20 mm (r = 10 mm) à 100 000 p ($\varepsilon = 1$ mm), on a $\frac{r}{\varepsilon} = 10$, la droite $4 + \frac{h}{r}$ est alors située comme l'indique la figure 5; il convient évidemment de raccorder par un arc AB les deux courbes représentant l'une la variation de W en fonction de $\frac{hr}{\varepsilon^2}$, l'autre la variation de W en fonction de $\frac{h}{r}$.

Les développements précédents permettent même de prévoir que le maximum M disparaît lorsque $\frac{r}{\varepsilon}$ devient inférieur à 4, c'est-à-dire lorsque le diamètre devient inférieur à huit fois l'épaisseur de peau.

Vérifications expérimentales [8]. — L'expérience confirme pleinement toutes les conclusions précédentes. La figure 6 donne les résultats des mesures [9] effectuées, à la fréquence 100 000, sur des disques de plomb de rayons 5, 10 et 20 mm et des hauteurs qui ont varié de 0,05 à 5 mm.

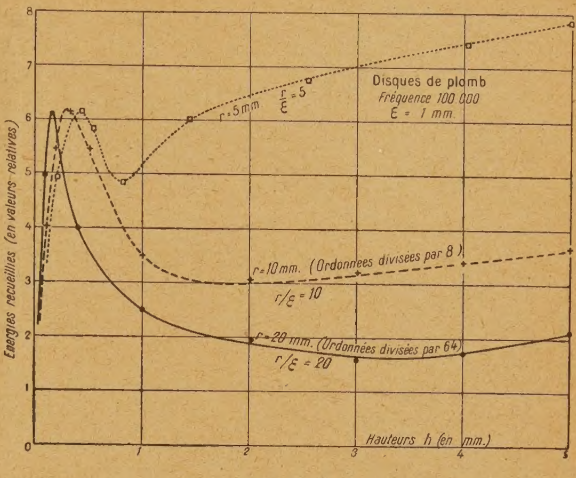


Fig. 6.

Pour ramener les échelles à être comparables, l'on a divisé par 8 les ordonnées de la courbe r = 10 mm et par 64 les ordonnées de la courbe r = 20 mm; dans ces conditions l'ordonnée du maximum des

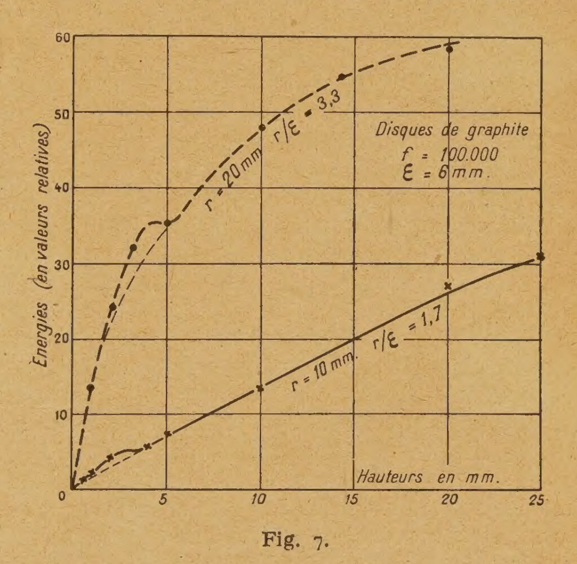


Fig. 7.

trois courbes est la même, ce qui vérifie la proportionnalité de W_m au cube du rayon [formule (16)]; on vérifiera également sur ces courbes que la hauteur optimum varie bien en raison inverse du rayon. A la vérité la position de ces maxima montre que, dans la formule (15), le coefficient de $\frac{\varepsilon^2}{r}$ doit être pris égal à environ 2.

Pour des hauteurs relativement grandes (h=5 mm) l'expérience fournit des valeurs de l'énergie sensiblement proportionnelles au carré du rayon, ce que

(8) Nous tenons à remercier ici MM. Maurice LEBLANC et GRANDJEAN qui ont apporté dans ces mesures une importante collaboration.

(9) L'énergie recueillie était mesurée par une méthode calorimétrique.

traduit bien la relation (18). Il en est de même pour la valeur de l'énergie minimum fournie par l'équation (10 *bis*); quant à la hauteur correspondant à ce minimum, elle croît avec r, comme cela résulte d'ailleurs du tracé de la figure 5 [10].

Sur la figure 7 on trouvera les résultats fournis par des cylindres de graphite de rayons respectifs 10 et 20 mm et de hauteurs variées, à la fréquence 100 000 ($\varepsilon = 6$ mm). Les courbes correspondantes laissent apparaître une très faible anomalie; nous avons vu en effet que le maximum s'estompe et tend à disparaître pour des valeurs de $\frac{r}{\varepsilon}$ inférieures à 4, c'est-à-dire lorsque les courants de Foucault cessent d'avoir une valeur négligeable sur l'axe du cylindre.

Depuis la parution de notre premier Mémoire, Marc Jouguet [11] a repris la question en assimilant le disque à un ellipsoïde de révolution très aplati, ellipsoïde pour lequel le calcul du champ est classique, du moins lorsque l'épaisseur de peau est négligeable par rapport à celle de l'ellipsoïde. Les résultats obtenus par l'auteur confirment une partie des conclusions précédentes, en particulier le fait que, au-dessus d'une certaine épaisseur, l'énergie recueillie tend à augmenter, Toutefois la méthode de calcul de l'auteur ne permet pas de préciser la position et la grandeur du maximum indiqué ci-dessus.

Conséquences pratiques. — Les développements précédents conduisent à un certain nombre de conclusions dont certaines peuvent présenter un grand interêt dans la pratique du chauffage par induction. Par un choix convenable de l'épaisseur d'un disque, on peut avoir un gain très important d'énergie recueillie, non seulement d'énergie globale, mais surtout d'énergie par unité de surface ou de volume.

Si l'on examine en particulier la courbe en trait plein de la figure 6, on remarque qu'à surface égale un disque d'épaisseur 0,15 mm recueille quatre fois plus d'énergie qu'un disque d'épaisseur 2 mm; si de tels disques sont chauffés par induction et rayonnent librement (cas du dégazage de plaques dans des appareils vidés), la première de ces plaques pourra être portée à 1800°, alors que la seconde dans le même champ ne dépassera pas 1200°.

Quant à l'énergie recueillie par unité de volume elle se montre encore plus nettement avantageuse. Dans le premier des disques précédents l'énergie par centimètre cube est 40 fois plus élevée que dans le second.

Dans les deux paragraphes qui suivent sont examinés deux autres aspects pratiques de ce même problème.

[10] Elle est égale à 3ε pour $\frac{r}{\varepsilon} = 20$ et à $1,5\varepsilon$ pour $\frac{r}{\varepsilon} = 10$.

[11] Marc Jouguet, *Thèse*, Paris, 1944. Courants de Foucault et fours à induction, Gauthier-Villars, 1944, p. 73 et 110.

Énergie recueillie dans un ensemble de disques conducteurs séparés par un intervalle isolant. — La théorie paraît impuissante à donner une valeur acceptable de l'energie recueillie dans un empilage de disques conducteurs séparés par des intervalles isolants. L'expérience seule permet de tirer des conclusions nettes. Le tableau ci-dessous reproduit les résultats de mesures effectuées sur des rondelles métalliques de diamètre 20 mm, de hauteur optimum $h = 0,2$ mm pour la fréquence adoptée ($\varepsilon = 1$ mm). Avec de telles rondelles on a constitué un cylindre de volume constant (diamètre 10 mm, hauteur 40 mm); le nombre des rondelles change bien entendu avec leur écartement.

Nombre de rondelles.	Écartement des rondelles (en mm).	Énergie recueillie (en valeurs relatives).
1	–	53,7
2	40	90,3
3	20	132
4	13	149
5	10	154
8	5,7	176
10	4,4	254
17	2,2	406
27	1,5	162
Cylindre plein	0	67

Ce tableau appelle les remarques suivantes : *a.* l'énergie recueillie dans une rondelle de 0,2 mm d'épaisseur est sensiblement la même que dans un cylindre de hauteur 40 mm; *b.* l'énergie croît d'abord avec le nombre de rondelles et passe par un maximum pour une distance d'environ 2 mm, puis décroît; *c*, l'énergie recueillie dans l'empilage optimum est six fois plus grande que dans un cylindre plein de même volume.

En pratique une telle disposition de disques chauffants sera avantageusement utilisée pour chauffer, dans un four à haute fréquence, des disques non conducteurs (cuisson de pièces réfractaires); on pourra également l'employer lorsqu'on désire accroître la surface de contact entre un corps conducteur porté à haute température (graphite par exemple) et la substance qui l'entoure (poudre d'un oxyde).

Protection de masses magnétiques contre les champs de haute fréquence. — Dans la construction de bon nombre d'appareils on est amené à rechercher les moyens d'éviter l'action de champs magnétiques de haute fréquence, sur des masses ferro-magnétiques. Lorsqu'il s'agit d'une pièce cylin-

drique M dont l'axe est dirigé suivant les lignes de champ, on sait déjà qu'il convient d'adopter

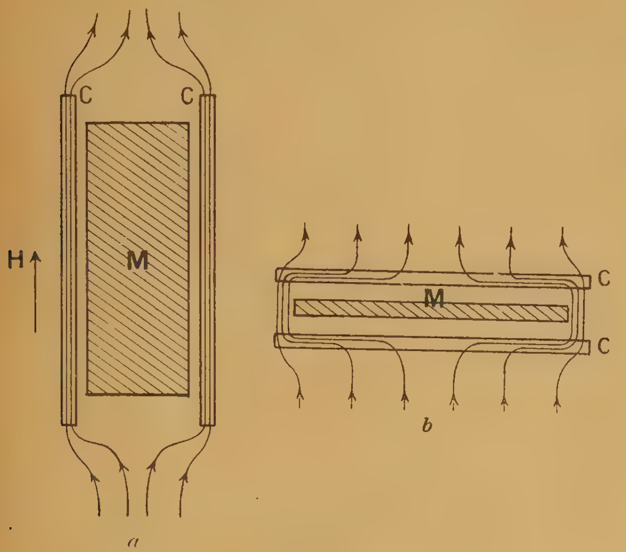


Fig. 8.

un cylindre de cuivre C (*fig.* 8 *a*) entourant M; les lignes de force extérieures sont canalisées par ce cylindre et le champ est nul à son intérieur; il suffit pour cela que son épaisseur soit supérieure à trois ou quatre fois l'épaisseur de peau dans le cuivre.

Dans le cas où les lignes de force sont normales aux pièces magnétiques à protéger, le dispositif doit être, d'après ce qui précède, essentiellement différent. On placera de part et d'autre de la pièce M (*fig.* 8 *b*) deux disques de cuivre CC′ d'épaisseur supérieure à deux ou trois fois l'épaisseur de la couche de peau dans le cuivre.

A titre de vérification nous avons mesuré les énergies dissipées, d'une part, dans un disque de fer non protégé [diamètre 3 mm, épaisseur 1 mm, fréquence 100 pér., (30,6 cal/sec)]; d'autre part, dans le même disque protégé par deux disques de cuivre de même diamètre et d'épaisseur 1 mm (6,6 cal/sec). En fait, dans ce deuxième cas on recueille uniquement l'énergie dégagée dans un disque de cuivre d'épaisseur 2 mm, ce que confirme bien l'expérience. Une seule plaque de cuivre protectrice ne serait, bien entendu, que partiellement efficace.

Il va de soi que la disposition précédente s'applique, non seulement à un corps magnétique, mais également à un disque fait d'un métal de haute résistivité, dans lequel l'énergie dissipée par un champ de haute fréquence prend une valeur élevée.

En terminant cette étude nous tenons à remercier très vivement le Centre national de la Recherche scientifique. La subvention qu'il a bien voulu nous accorder nous a permis de réaliser une installation de haute fréquence, à lampes triodes, spécialement adaptée à nos mesures ([12]).

([12]) Cette installation a été décrite antérieurement. DE MONTAUD, *J. de Phys.*, 1944, 5, p. 117.

Manuscrit reçu le 28 janvier 1946.

ÉCHELLE DES ÉLECTRONÉGATIVITÉS DE PAULING ET CHALEURS DE FORMATION DES COMPOSÉS INORGANIQUES

Par M. HAÏSSINSKY.

Sommaire. — La relation de Pauling entre les électronégativités et les chaleurs de formation est comparée avec les données expérimentales. On observe des écarts, notamment pour les fluorures et les oxydes, qui croissent systématiquement avec la différence entre les électronégativités des composants d'une molécule. L'influence des chaleurs de sublimation et de la valence est discutée. On calcule les électronégativités pour tout le système périodique et l'on interprète à l'aide de celles-ci la périodicité des chaleurs de formation de certains groupes de composés inorganiques.

I. La tendance d'une entité chimique : atome, ion, molécule à céder un électron (ou plusieurs) ou à s'en approprier est caractérisée par diverses grandeurs : *potentiel d'ionisation, affinité électronique, potentiel normal,* dont les définitions sont distinctes et bien connues. Le terme *électronégativité* est employé par Pauling [1] pour exprimer l'attraction électronique d'un atome *neutre* dans une molécule stable. On arrive à cette notion d'une façon quantitative par des considérations assez simples de la mécanique ondulatoire. Elle se trouve en relation étroite avec l'énergie de résonance ionique qu'une liaison entre 2 atomes dissemblables possède *en plus* de l'énergie de covalence pure. Cette énergie

additionnelle est d'autant plus importante que l'attraction électronique d'un des atomes, par exemple dans une molécule binaire, est supérieure à celle de l'autre, c'est-à-dire que la différence des électronégativités des deux partenaires est plus grande. En désignant l'énergie de résonance ionique additionnelle par Δ (AB) et les électronégativités, exprimées en électron-volts, par x_A et x_B, Pauling a établi la relation empirique suivante :

$$\Delta(AB) = 23{,}06(x_A - x_B)^2, \qquad (1)$$

où 23,06 est le facteur de conversion d'électron-volts en calories. Mulliken [2] a donné plus tard l'interprétation théorique de l'équation (1) (en utilisant la méthode des combinaisons linéaires d'orbites atomiques) et a montré qu'elle perdait sa validité quantitative dans le cas de molécules nettement hétéropolaires du type NaCl.

Voici le tableau complet des électronégativités données par Pauling dans la dernière édition de son livre *The Nature of the Chemical Bond* :

Tableau I. — *Échelle des électronégativités de Pauling* (1).

H 2,1	Na 0,9	K 0,8	Rb 0,8	Cs 0,7
Li 1,0	Mg 1,2	Ca 1,0	Sr 1,0	Ba 0,9
Be 1,5	Al 1,5	Sc 1,3	Y 1,3	
B 2,0	Si 1,8	Ti 1,6	Zr 1,6	
C 2,5	P 2,1	Ge 1,7	Sn 1,7	
N 3,0	S 2,5	As 2,0	Sb 1,8	
O 3,5	Cl 3,0	Se 2,4	Te 2,1	
F 4,0		Br 2,8	I 2,5	

Les électronégativités pour la plupart des métalloïdes ont été calculées par Pauling à l'aide de données thermochimiques et spectroscopiques concernant les énergies de liaison et en utilisant soit le postulat de la moyenne arithmétique (l'énergie de covalence entre 2 atomes A et B est égale à la moyenne arithmétique des énergies de liaison AA et BB), soit celui de la moyenne géométrique. Pour certains autres éléments, notamment pour les métaux alcalins et alcalino-terreux, les électronégativités sont calculées à l'aide d'une relation qu'on dérive de (1)

$$Q = 23{,}06\,\Sigma(x_A - x_B)^2 - 24{,}2\,m_0 - 55{,}1\,n_N, \qquad (2)$$

Q est la chaleur de formation d'une molécule *gazeuse* ne contenant que des liaisons simples entre atomes non ionisés, à partir des éléments à l'état standard. Les termes correctifs en m_0 et n_N se rapportent à des molécules contenant m atomes d'oxygène et n atomes d'azote et tiennent compte du fait que ces deux gaz dans leurs états standards (O_2 et N_2) ont une stabilité supérieure à celle qui correspondrait à des liaisons simples O—O et N—N.

II. Pauling lui-même insiste sur le caractère approximatif de sa théorie et des valeurs qu'on trouve à l'aide de l'équation (2), en particulier lorsque la différence entre les électronégativités devient relativement importante. Il considère néanmoins ces électronégativités comme des constantes caractéristiques des éléments qui devraient permettre d'introduire un certain ordre dans la thermochimie minérale.

Je me suis proposé, par conséquent, de voir si l'on pouvait d'une part, étendre la détermination des électronégativités au reste du système périodique et de vérifier, d'autre part, jusqu'à quel point l'équation (2) permettait de calculer les chaleurs de formation ne serait-ce que d'une façon approximative. Malgré le manque d'un nombre important de données thermochimiques et les incertitudes inhérentes à de nombreuses valeurs qu'on trouve dans les tables [ ], j'en ai tiré certaines conclusions sur lesquelles il me semble intéressant d'attirer l'attention. Les vérifications ont porté sur plusieurs centaines de composés et sont limitées aux halogénures, oxydes, sulfures et quelques hydrures et séléniures.

1. L'équation (2), d'après la façon dont elle a été établie, devrait s'appliquer aux composés gazeux. Toutefois Pauling estime qu'étant donné le caractère approximatif de (2), on peut négliger l'énergie provenant des forces de Van der Waals liées au passage de l'état gazeux à l'état condensé et calculer les x_A d'après les chaleurs de formation des composés solides. J'ai cependant constaté que si l'on tient compte des chaleurs de sublimation des composés, qui atteignent parfois les 50 pour 100 des chaleurs de formation, les électronégativités calculées sont souvent très différentes de celles données par Pauling et l'ensemble des résultats devient moins cohérent. En outre, les chaleurs de formation de certains hydrures métalliques et des halogénures d'Ag gazeux sont négatives, ce qui est incompatible avec l'équation (2) Il semble donc qu'on obtiendrait des résultats plus corrects et plus cohérents en écrivant l'équation sous la forme

$$Q = 23{,}06\,\Sigma(x_A - x_B)^2 - L - 24{,}2\,m_0 - 55{,}1\,n_N, \qquad (3)$$

où L est la chaleur de sublimation du composé dont la chaleur de formation à l'état gazeux est Q. L'introduction du nouveau terme n'est pas surprenante, puisque les forces qui assurent ici la stabilité de l'état condensé sont essentiellement dues à des forces électrostatiques dont l'origine est précisément la différence des électronégativités

(1) Les électronégativités ont été d'abord exprimées par Pauling relativement à l'hydrogène $x_H = 0$, elles ont été ensuite augmentées toutes de 2,1 pour des raisons qui sont sans portée pour la présente discussion.

négativités des partenaires. Celles-ci contribuent donc tant à la stabilisation de la molécule gazeuse par l'énergie de résonance ionique qu'à celle de l'état solide. Dans la plupart des cas examinés par Pauling, L est petit relativement à Q et les équations (2) et (3) coïncident approximativement.

2. L'électronégativité ne peut nullement être considérée comme une constante caractéristique d'un élément; elle varie souvent, parfois légèrement, d'autres fois considérablement, avec la nature de l'autre partenaire dans la molécule. Si par exemple on fixe aux x_A des halogènes les valeurs du tableau I, on trouve pour les électronégativités des métaux des valeurs à peu près concordantes d'après les chaleurs de formation des chlorures et des bromures [2], avec une tendance faible, mais nette, vers des valeurs plus petites de x_B dans le cas des bromures, tandis qu'avec les fluorures, de même qu'avec les oxydes, les écarts sont considérables.

3. Ces écarts ne sont pas fortuits, mais croissent systématiquement avec la diminution de l'électronégativité du partenaire du fluor ou de l'oxygène. C'est ainsi que si l'on choisit la voie inverse et qu'on fixe les électronégativités des métaux d'après les chaleurs de formation des chlorures et des bromures, l'électronégativité calculée pour F est 3,65 avec Al; 3,6 avec Mg; 3,5 avec Sr, Zn, Ni; 3,3 avec Na; 3,2 avec Rb et Cs, etc. Pour l'oxygène, l'électronégativité descend de la valeur « normale » 3,5 à 3,35 avec Al; 3,1 avec In, Cu; 3,0 avec Ca, La, Co, Ni; 2,9 avec Sr, Cd; 2,75 avec Ba; 2,35 avec K; 2,3 avec Rb et Cs, etc.

Dans les sulfures, les écarts sont notables seulement avec les alcalins et quelques éléments de transition. Une interprétation théorique de ces écarts est donnée par P. et R. Daudel dans le Mémoire qui suit.

4. Comme Mulliken l'avait prévu, l'électronégativité varie souvent avec la valence : elle augmente avec celle-ci. En ne considérant que les chlorures et les bromures, l'électronégativité est 1,2 pour V^{II}; 1,35 pour V^{III}; 1,67 pour V^{IV}; 1,75 pour Cu^{I} et 1,95 pour Cu^{II}; 1,66 pour Fe^{II} et 1,83 pour Fe^{III}; 1,9 pour Sb^{III} et 2,1 pour Sb^{V}; 1,5 pour Tl^{I} et 1,9 pour Tl^{II}. Dans le cas des oxydes également l'électronégativité varie avec l'état de valence de Pb, U, Pr, Mn, V et Ti.

5. L'influence de la valence est à peine marquée ou insignifiante dans le cas des : *a*, métalloïdes; *b*, métaux nobles et *c*, plusieurs oxydes (Fe, Sn, Hg, W); elle tend à diminuer avec l'augmentation de la valence elle-même. En d'autres termes, tous les facteurs qui tendent à augmenter l'électronégativité tendent à uniformiser celle-ci pour l'élément donné.

6. Les écarts signalés au paragraphe 3 tendent également à diminuer avec l'augmentation de la valence de l'élément positif.

7. Les métaux à l'état de valence supérieure ont des électronégativités caractéristiques des métalloïdes (supérieures à 2) : Cr^{VI} (2,1); Mn^{VII} (2,3); Mo^{VI} (2,1), etc. En effet, du point de vue chimique, les anhydrides Cl_2O_7 et Mn_2O_7; SO_3, MoO_3 et CrO_3 appartiennent aux mêmes classes de composés. Les électronégativités des métaux nobles, en particulier celle de l'or, sont également très proches des électronégativités des métalloïdes.

8. Il y a lieu de noter quelques chaleurs de formation anormalement basses; ce sont celles de plusieurs hydrures, métalliques ou non, des oxydes de Hg, de AgF et Ag_2O. Les anomalies présentées par les chaleurs de formation de ces composés d'éléments de transition avaient été déjà signalées en relation avec des considérations tout à fait différentes [4].

Ces remarques conduisent à conclure que la notion d'électronégativité est loin de posséder un caractère précis et invariable et que cette grandeur à elle seule, comme d'autres grandeurs atomiques uniques telles que la charge ou le rayon, ne peut pas servir comme représentation rigide du comportement chimique ou même thermochimique des éléments. Toutefois, les variations mêmes des électronégativités suivent certaines règles qui reflètent dans leur ensemble les propriétés fondamentales des liaisons chimiques. On peut donc affirmer avec Pauling qu'elles conduisent, dans la plupart des cas, à une interpretation raisonnable de données thermochimiques apparemment disparates.

En tenant compte de ces remarques, j'ai complété dans le tableau II les électronégativités pratiquement pour tout le système périodique. Elles ont été calculées de préférence d'après les chaleurs de formation des chlorures, bromures ou iodures, ou, à défaut, des oxydes, en y apportant une correction conformément à la remarque 3. Les anciennes valeurs de Pauling y sont imprimées en caractères italiques; celles qui ont été calculées d'après les oxydes ou extrapolées sont accompagnées du signe $\sim$. On verra tout à l'heure les raisons pour lesquelles j'ai donné à ce tableau la forme, légèrement modifiée, par laquelle Julius Thomsen a représenté le système périodique.

On remarquera que l'ordre des électronégativités ne coïncide pas toujours avec celui des électroaffinités en solution : un élément plus « noble » dans le sens électrochimique peut être plus « vulgaire » du point de vue purement chimique (Pt et Au; Hg et As).

(2) Les iodures donnent également des résultats à peu près concordants à condition qu'on prenne pour l'électronégativité de l'iode la valeur 2,6 (au lieu de 2,5).

Tableau II. — *Électronégativités.*

1 H 2,1	3 Li 1,0	11 Na 0,9	19 K 0,8	37 Rb 0,8	55 Cs 0,7	87 AcK ~ 0,7
	4 Be 1,5	12 Mg 1,2	20 Ca 1,0	38 Sr 1,0	56 Ba 0,85	88 Ra ~ 0,8
	5 B 2,0	13 Al 1,5	21 Sc 1,3	39 Y 1,2	57 La 1,1	89 Ac ~ 1,0
	6 C 2,5	14 Si 1,8	22 Ti^{IV} 1,6	40 Zr 1,4	58 Ce^{III} 1,05	90 Th 1,1
	7 N 3,0	15 P 2,1	23 V^{III} 1,35	41 Nb ~ 1,6	59 Pr 1,1	91 Pa ~ 1,4
	8 O 3,5	16 S 2,5	V^{IV} 1,65	42 Mo^{IV} ~ 1,6	72 Hf ~ 1,3	92 U^{IV} 1,3
	9 F 4,0	17 Cl 3,0	V^{V} ~ 1,8	Mo^{VI} ~ 2,1	73 Ta ~ 1,4	
			24 Cr^{II} 1,5	43 – –	74 W^{IV} ~ 1,6	
			Cr^{III} 1,6	44 Ru^{III} 2,05	W^{VI} 2,1	
			Cr^{VI} ~ 2,1	45 Rh 2,1	75 Re –	
			25 Mn^{II} 1,4	46 Pd 2,0	76 Os ~ 2,1	
			Mn^{III} ~ 1,5	47 Ag 1,8	77 Ir 2,1	
			Mn^{VII} ~ 2,3	48 Cd 1,5	78 Pt 2,1	
			26 Fe^{II} 1,65	49 In 1,6	79 Au 2,3	
			Fe^{III} 1,8	50 Sn^{II} 1,65	80 Hg^{I} 1,8	
			27 Co 1,7	Sn^{IV} 1,8	Hg^{II} 1,9	
			28 Ni 1,7	51 Sb^{III} 1,8	81 Tl^{I} 1,5	
			29 Cu^{I} 1,8	Sb^{V} 2,1	Tl^{III} 1,9	
			Cu^{II} 2,0	52 Te 2,1	82 Pb^{II} 1,6	
			30 Zn 1,5	53 I 2,6	Pb^{IV} 1,8	
			31 Ga 1,6		83 Bi 1,8	
			32 Ge 1,7		84 Po ~ 2,0	
			33 As 2,0		85 – ~ 2,4	
			34 Se 2,3			
			35 Br 2,8			

Les valeurs extrapolées permettent de calculer les chaleurs de formation de composés inaccessibles en quantités suffisantes pour des mesures calorimétriques, notamment de composés formés par des radioéléments. Pour ceux d'AcK, Ra et Ac, ces chaleurs seront, à quelques calories près, les mêmes que pour les composés correspondants de Cs, Ba et La. Les chaleurs de formation calculées pour quelques composés de Po et Pa sont données ci-après à titre purement indicatif :

	Po^{IV} (Cal).	Pa^{V} (Cal).
Chlorure	92	295
Bromure	58	180
Iodure	33	144
Fluorure	300	500
Oxyde	100	–

III. On a cherché depuis longtemps à établir des relations plus ou moins générales entre les chaleurs de formation des composés inorganiques et le système périodique. Tout récemment, Trombe [5] pour les chlorures et les halogénures, puis Sue [6] pour l'ensemble des halogénures, les oxydes, les sulfures et les nitrures, ont représenté, indépendamment l'un de l'autre, les chaleurs de formation en fonction du numéro atomique de l'élément le moins électronégatif. Les courbes obtenues se présentent sous forme de droites, assez correctes pour la deuxième et la troisième période et qui comportent de nombreux points aberrants pour les périodes de numéros plus élevées. En plus, dans le cas des fluorures et des oxydes, des éléments appartenant à la même période et dont les propriétés varient habituellement d'une façon régulière se trouvent situés sur des droites différentes : Na et Mg sont séparés d'Al; Rb et Sr d'Y, etc.

Étant donné que les chaleurs de formation de nombreux corps n'ont pas encore été déterminées et que d'autres ne sont connues qu'avec une précision médiocre, il semble intéressant d'aborder la question en partant de prémisses théoriques ou semi-théoriques et d'en comparer les résultats avec les données expérimentales. Nous allons voir que l'échelle des électronégativités, malgré son caractère approximatif, permet une telle étude.

Un examen du tableau II montre que la différence d'électronégativités entre deux éléments succes-

sifs est tout à fait ou à peu près constante dans la deuxième et la troisième période et que la variation de cette différence est généralement peu importante dans les autres périodes, si l'on en exclut les parties centrales (encadrées dans le tableau) constituées par des éléments de transition. En ne considérant alors que les halogénures (moins les fluorures) pour les raisons déjà indiquées, nous pouvons admettre en idéalisant que cette différence est constante pour chaque période; désignons-la par δ. Soit encore n le rang qu'un élément occupe dans sa période et x_1 l'électronégativité du premier élément (alcalin) dans cette période. L'électronégativité des autres éléments sera donnée par l'expression

$$x_n = x_1 + (n-1)\delta$$

et l'équation (2) s'écrira pour une série de chlorures, par exemple (ne contenant pas d'atomes O ni N)

$$Q = 23{,}06(3 - x_n)^2 = 23{,}06\{3 - [x_1 + (n-1)\delta]\}^2 = 23{,}06[(3 - x_1) - (n-1)\delta]^2, \quad (4)$$

où 3 est l'électronégativité de Cl, x_1 et δ sont des constantes et Q se rapporte à un équivalent-gramme. L'équation (4) est une équation parabolique de Q en fonction de n. Une vérification numérique très facile montre qu'il s'agit d'une branche descendante pas très éloignée d'une droite.

Ce cas idéalisé est à peu près réalisé dans les petites périodes et précise la nature et la portée des courbes obtenues par Trombe et par Süe dans le cas des halogénures (moins les fluorures). Les perturbations apportées par les éléments de transition dans les grandes périodes sont trop évidentes pour y insister.

Le cas des fluorures et des oxydes est évidemment beaucoup plus complexe, puisque l'électronégativité varie ici, comme nous l'avons vu, avec la nature du partenaire, particulièrement dans les composés des alcalins et alcalino-terreux. Il pourrait alors arriver, et il arrive effectivement, que l'ordre des chaleurs de formation à l'intérieur de la même période même petite, soit interverti. Ceci conduit notamment aux maxima avec Mg, Ca, La, etc. Il est de toute façon malaisé de prévoir ici une allure régulière des chaleurs de formation.

On a essayé [6] de lier les chaleurs de formation aux potentiels d'ionisation moyens, c'est-à-dire à l'énergie d'arrachement de tous les électrons de valence divisée par le nombre de ces électrons. Notons à ce propos que, d'une part, ces potentiels, très incomplètement connus d'ailleurs, se présentent, en fonction du numéro atomique, sous la forme d'une famille de courbes à allure nettement parabolique. Mulliken [2], d'autre part, a montre que l'électronégativité peut être considérée comme la moyenne arithmétique du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique. Or étant donné que celle-ci varie fortement d'un élément à l'autre, il paraît difficile que les chaleurs de formation, si intimement liées aux électronégativités, puissent se trouver en relations simples avec les potentiels d'ionisation seuls.

Manuscrit reçu le 28 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] N. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca N. Y., 1944.
[2] R. Mulliken, *J. Phys. Chemics*, 1934, 2, p. 782; 1935, 3, p. 573.
[3] Tables annuelles de Constantes, fascicules de Thermochimie de Roth et de Keffler; Tables de Landolt et Bernstein, volumes supplémentaires; Thermochemistry de Bichovsky et Rossini, New-York, 1936.
[4] M. Haïssinsky, *L'atomistique moderne et la Chimie* Paris, 1932, p. 183.
[5] F. Trombe, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, 218, p. 457.
[6] P. Süe, *J. Chim. Phys.*, 1945, 42, p. 45

L'INTRODUCTION DU FACTEUR CHARGE DANS L'ÉCHELLE DES ÉLECTRONÉGATIVITÉS DE PAULING

Par PASCALINE et RAYMOND DAUDEL.

Sommaire. — Dans cet article on montre que l'on peut améliorer l'accord entre les résultats de la théorie des électronégativités de Pauling et l'expérience en introduisant un certain effet de charge. Celui-ci permet de plus d'interpréter l'augmentation d'électronégativité qu'entraîne pour un élément donné l'augmentation de sa valence.

Dans le Mémoire précédent, M. Haïssinsky a comparé les valeurs que la théorie de Pauling accorde aux chaleurs de formation et les données thermochimiques expérimentales : il a constaté des écarts variant systématiquement pour les fluorures et les oxydes et établi certaines régularités liées à la valence.

Nous présentons ici une interprétation théorique de ces faits.

L'échelle de Pauling [1] définit, pour chaque atome, une électronégativité qui est considérée comme indépendante de la molécule dans laquelle elle se trouve.

Pauling admet cependant que l'électronégativité d'un atome dépend de la charge électrique qui entoure son noyau. Il admet, par exemple, que l'électronégativité de l'ion N^+ est 3,3, alors que celle de l'azote n'est que 3. Or, il est bien facile de voir que la charge entourant le noyau d'un élément donné dépend de la molécule à laquelle il appartient. La grandeur électronégativité elle-même et l'emploi de nos diagrammes moléculaires [2] le met clairement en évidence. On doit donc s'attendre à ce que l'électronégativité d'un élément varie avec la molecule dans laquelle il se trouve. D'un autre côté, Pauling remarque [3] que sa méthode perd en précision dès qu'elle est appliquée à une molécule dans laquelle la différence d'électronégativité entre les éléments qui la constituent dépasse 1,5. Or, c'est précisément dans ce cas que l'effet de charge est important. Il était donc normal d'essayer de perfectionner la méthode de Pauling en introduisant ce facteur. C'est ce que nous avons fait.

En bref, notre procédé consiste à considérer l'échelle de Pauling comme une première approximation qui nous permet le calcul de l'effet de charge. En possession de cet effet, nous calculons une nouvelle échelle d'électronégativités relatives aux éléments sous forme d'atomes isolés. Puis nous montrons comment on peut en déduire les électronégativités que possèdent ces mêmes éléments dans une molécule donnée.

La méthode donne à peu près la même précision que celle de Pauling pour les petites différences d'électronégativité, mais donne une précision nettement meilleure dans le cas des grandes différences. Elle permet, en outre, d'interpréter une série de faits intéressants.

L'évaluation de l'effet de charge. — Reprenant et complétant un raisonnement de Pauling [4], nous ferons les remarques suivantes :

Envisageons les éléments normaux des dernières colonnes du tableau de Mendeleeff :

C,	N,	O,	F,
Si,	P,	S,	Cl,
Ge,	As,	Se,	Br.

Étudions la variation de la charge apparente du noyau de ces éléments pour un de leurs électrons de valence quand on passe de l'élément Z à l'élément $Z+1$.

L'effet d'écran d'un électron de valence pour un autre électron de valence est de $-0{,}4e$. Quand on passe de l'élément Z à l'élément $Z+1$, dans la partie du tableau de Mendéléeff étudiée, on ajoute un proton au noyau (soit la charge $+e$) et sans changer beaucoup la disposition des couches profondes, on introduit un électron de valence supplémentaire qui fait intervenir, par rapport aux autres électrons de valence, l'effet d'écran $-0{,}4e$. La charge apparente du noyau augmente donc de $+0{,}6e$. Soient alors x_z et x_{z+1} les électronégativités respectives des deux éléments z et $z+1$, on peut poser

$$\Delta x_+ = x_{Z+1} - x_Z$$

et conclure que pour l'élément Z considéré une augmentation de $0{,}6e$ de la charge apparente du noyau entraîne une augmentation de Δx, de son électronégativité.

On doit évidemment s'attendre à ce que, pour les éléments normaux d'une même période, cette quantité soit sensiblement constante, et cela donne une base théorique aux faits invoqués par M. Haïssinsky [5] pour interpréter les observations de MM. Trombe et Sue.

Comparons maintenant l'ion Z^+ et l'élément Z.

L'ion Z^+ s'obtient à partir de l'élément Z en retirant un des électrons de valence.

L'effet d'écran sur la charge du noyau est alors diminué de $0{,}4e$, c'est-à-dire que sa charge apparente augmente de $0{,}4e$. Il doit donc en résulter une augmentation d'électronégativité δ_+ telle que

$$\delta_+ = \frac{\Delta x^+ . 0{,}4}{0{,}6} = \frac{2}{3} \Delta x^+.$$

En posant par analogie

$$\Delta x^- = x_Z - x_{Z^{-1}}.$$

On doit observer quand on passe de l'atome Z à l'ion Z^- une diminution d'électronégativité

$$\delta_- = \frac{\Delta x^- . 0{,}4}{0{,}6} = \frac{2}{3} \Delta x^-.$$

En utilisant les valeurs des électronégativités de Pauling, on obtient pour les δ_- et les δ_+ de quelques éléments les valeurs ci-après :

	δ_-.	δ_+.		δ_-.	δ_+.		δ_-.	δ_+.
C...	0,33	0,33	Si...	0,2	0,2	Ge...	0,13	0,13
N...	0,33	0,33	P...	0,2	0,26	As...	0,13	0,13
O...	0,33	0,33	S...	0,26	0,33	Se...	0,26	0,26
F...	0,33	0,33	Cl...	0,33	0,33	Cr...	0,2	0,2

Par extrapolation, nous adopterons :

pour H : $\delta_+ = \delta_- = 0{,}5$,
» Mg : $\delta_+ = \delta_- = 0{,}2$.

La méthode des diagrammes moléculaires met en évidence, d'une façon particulièrement saisissante, le fait que dans une molécule, même considérée comme homopolaire, les éléments se trouvent en quelque sorte à l'état d'ions. *Mais il ne s'agit pas d'ions qui ont perdu un nombre entier d'électrons.* Leur charge *moyenne* est fractionnaire (ce qui signifie que la probabilité pour qu'une expérience donnée les considère comme dotée d'une charge entière n'est pas égale à 1).

Rappelons l'allure du diagramme de l'acide hypophosphoreux [6] :

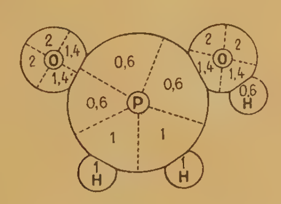


Fig. 1.

le phosphore y possède la charge 3,8 au lieu de 5; c'est donc un ion $P^{+1,2}$. De la même façon l'oxygène s'y trouve sous forme d'ion $O^{-0,8}$. L'un des hydrogène y est un ion $H^{+0,4}$.

De façon générale, il est donc intéressant d'étudier l'électronégativité d'un ion Z^{+m} ou Z^{-n}, m et n étant entiers ou *fractionnaires*. En appelant x_{A^0} l'électronégativité de l'atome A, x_{A+m} et x_{A-m} celles des ions A^{+m} et A^{-m}, il est normal d'écrire en première approximation

$$x_{A+m} = x_{A^0} + m\delta_{A+},$$
$$x_{A-m} = x_{A^0} - m\delta_{A-}.$$

Il devient alors nécessaire de réviser entièrement l'échelle des électronégativités de Pauling.

L'échelle des électronégativités des atomes neutres. — Soit une molécule binaire AB, la quantité Δ calculée par Pauling représente en fait, non pas la différence entre x_{A^0} et x_{B^0}, mais celle existant entre x_{A+m} et x_{B-m}, si m est le poids de la forme ionique de AB. La connaissance de Δ et l'emploi de la courbe empirique de Pauling donne m. En tenant alors compte des relations

$$x_{A+m} = x_{A^0} + m\delta_{A+},$$
$$x_{B-m} = x_{B^0} - m\delta_{B-},$$

on obtient

$$x_{B-m} - x_{A+m} = x_{B^0} - x_{A^0} - m(\delta_{A+} + \delta_{B-}),$$

d'où

$$x_{B^0} - x_{A^0} = 0{,}208\sqrt{\Delta} + m(\delta_{A+} + \delta_{B-})$$

et l'on généralisera immédiatement au cas des molécules non binaires. On obtient bien ainsi en calculant Δ, comme le fait Pauling, et en introduisant l'effet de charge, les électronégativités des éléments sous forme d'atomes neutres.

Voici quelques électronégativités ainsi obtenues :

	H	2							
	C	2,45	N	3,15	O	3,60	F	4,15
Mg 0,95	Si	1,65	P	1,85	S	2,45	Cl	3,10
	Ge	1,40	As	1,80	Se	2,30	Br	2,85
							I	2,5

Calcul des électronégativités des éléments d'une molécule donnée. — Il est bien entendu que les précédentes électronégativités se rapportent à des atomes neutres.

Puisque maintenant, nous admettons *que l'électronégativité d'un élément peut varier avec la nature de la molécule dans laquelle il est engagé,* il faut nécessairement savoir calculer cette nouvelle électronégativité.

Des exemples montreront la voie que l'on peut suivre.

Études d'abord le cas du bromure de magnésium. Si dans Br_2Mg, brome et magnésium se trouvaient à l'état d'atomes neutres, la différence d'électronégativité serait

$$2{,}85 - 0{,}95 = 1{,}90.$$

D'après la courbe de Pauling, l'importance de la

forme ionique serait 59 pour 100. Mais alors le brome y donnerait un ion $Br^{-0,59}$ et le magnésium un ion $Mg^{+1,18}$, ce qui fait tomber la différence à

$$1{,}90 - 0{,}59 \times 0{,}2 - 1{,}18 \times 0{,}2 = 1{,}54.$$

Si la différence était 1,54, le pourcentage ionique serait 44 pour 100, alors la différence devient : 1,64.

Si la différence était 1,64, le pourcentage ionique serait 50 pour 100, alors la différence devient : 1,60.

Si la différence était 1,60, le pourcentage ionique serait 47 pour 100, alors la différence devient : 1,62.

Si la différence était 1,62, le pourcentage ionique serait 48 pour 100, alors la différence devient : 1,61.

On peut poursuivre cette itération qui converge. Mais la précision de la méthode ne mérite pas d'aller plus loin. On voit que le pourcentage est compris entre 47 et 48 pour 100 et l'écart entre 1,61 et 1,62.

Dans le Br_2Mg, le brome est donc à l'état d'ion $Br^{-0,475}$ et le magnésium à l'état d'ion $Mg^{+0,950}$ et l'on a

$$x_{Br-}\ 0{,}475 = 2{,}85 - 0{,}2 \times 0{,}475 = 2{,}755$$
$$x_{Mg+}\ 0{,}950 = 0{,}95 + 0{,}2 \times 0{,}950 = 1{,}14$$
$$x_{Br-}\ 0{,}475 - x_{Mg+}\ 0{,}950 = 1{,}615$$

On voit que la correction de charge est importante, elle fait passer la différence d'électronégativité de la valeur 1,9 à 1,61 environ, et le pourcentage ionique de 59 à 47 pour 100. La progression de l'itération est donnée par les courbes suivantes :

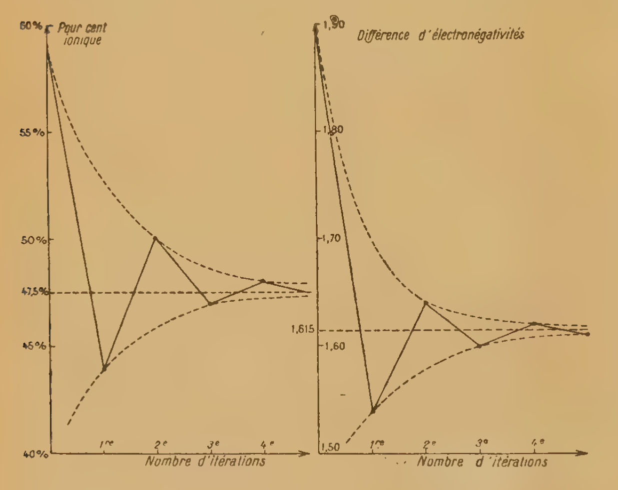


Fig. 2.

Un nouveau regard jeté sur la formule

$$x_{B-m} - x_{A+m} = x_{B^0} - x_{A^0} - m(\delta_{A+} + \delta_{B-})$$

permet de s'assurer que la correction due à l'effet de charge n'est importante que si m est grand. Pour que m soit grand, il faut que $x_B - x_A$ le soit ou que l'un des éléments au moins porte de nombreuses liaisons. *Finalement, on voit que l'effet de charge ne sera notable que lorsque la différence des électronégativités sera grande entre deux éléments de la molécule ou quand l'un de ceux-ci s'y trouvera à une valence élevée.*

Le calcul de quelques chaleurs de formation va nous en convaincre.

Calcul des chaleurs de formation. — Bien évidemment, il faut introduire la correction due à l'effet de charge dans le calcul de la chaleur de formation des molécules. La formule de Pauling doit donc être notée

$$Q = 23{,}06\,\Sigma(x_{A+m} - x_{B-n})^2 - 55{,}1\,n_N - 24{,}2\,n_0.$$

L'application de cette formule conduit au tableau suivant :

Formule du corps.	Chaleur calculée à partir des électro-négativités de Pauling.	Chaleur calculée selon notre méthode.	Chaleur mesurée.	Différence d'électro-négativité (échelle de Pauling).
MgF_2	360	315	264	2,8
MgO	222	164	146	2,3
SiF_4	450	335	360	2,2
$MgCl_2$	150	134	153	1,8
HF	84	70	55	1,9
$MgBr_2$	118	121	124	1,6
$SiCl_4$	133	122	142	1,2
HCl	18,5	20	22	0,9

On voit que nos valeurs quelquefois meilleures, quelquefois moins bonnes pour les faibles différences (de l'ordre ou inférieurs à 1,6), sont nettement meilleures pour les grands écarts.

La somme des erreurs est dans le tableau précédent de 292,5 cal pour les valeurs de Pauling et de 143 pour les nôtres.

L'erreur ne dépasse jamais 20 pour 100 [1] pour les grandes différences dans nos calculs; elle atteint 40 pour 100 et plus dans la méthode de Pauling.

Variation de l'électronégativité avec la valence. — L'introduction de l'effet de charge permet en plus d'expliquer certains faits :

1° Le désaccord systématique observé par M. Haïssinsky [8] entre la théorie de Pauling et l'expérience dans l'évaluation des chaleurs de formation

[1] Elle est donc ramenée à l'ordre de grandeur des phénomènes négligés.

des oxydes et des fluorures. C'est, en effet, le fluor et l'oxygène qui, étant les deux éléments les plus électronégatifs, donnent les différences d'électronégativité les plus grandes;

2° L'augmentation de l'électronégativité avec la valence, due à une augmentation par sommation des effets de charge;

3° Notons enfin que l'effet de charge a été utilisé par l'un de nous [9] pour l'étude des acides, des amphotères et des bases.

Manuscrit reçu le 28 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, 1944, p. 64.
[2] P. et R. DAUDEL, *C. R. Acad. Sc.*, séance du 2 janvier 1946.
[3] L. PAULING, *Ibid.*, note de la page 61.
[4] L. PAULING, *Ibid.*, p. 65.
[5] M. HAÏSSINSKY, *Article précédent.*
[6] P. et R. DAUDEL, *Ibid.*
[7] HAÏSSINSKY, *Ibid.*
[8] *Ibid.*
[9] P. DAUDEL, *C. R. Acad. Sc.* (sous presse).

ÉTUDE D'ENSEMBLE DES SPECTRES RAMAN DES MOLÉCULES PENTATOMIQUES TÉTRAÉDRIQUES. I.

Par Mlle MARIE-LOUISE DELWAULLE et M. FÉLIX FRANÇOIS.
Faculté des Sciences de Lille.

Sommaire. — Les auteurs présentent une étude systématique des spectres Raman de nombreuses molécules pentatomiques tétraédriques appartenant aux différents groupes de symétrie possibles. Beaucoup n'avaient pas encore été décrits; les autres ont été l'objet d'une étude critique. Les auteurs ont pu ainsi établir un classement plus satisfaisant des fréquences et suivre l'évolution de chaque fréquence lorsqu'on passe, par substitution, d'une molécule à une autre.

Introduction. — Cette question a déjà été très étudiée. Citons en particulier les noms de Cabannes [1], [2], Lecomte [3], Langseth [4], Kohlrausch [5], qui ont particulièrement travaillé ce sujet. Nous apportons ici un certain nombre d'exemples nouveaux et particulièrement caractéristiques. En ce qui concerne beaucoup de spectres déjà décrits nous avons complété leur étude en cherchant systématiquement les raies manquantes et en déterminant l'état de dépolarisation qui n'avait pas été mesuré. Nous avons également été amenés à rectifier un certain nombre de spectres : les substances ont été préparées au laboratoire et soigneusement purifiées; chaque fois qu'un corps prenait naissance en même temps que d'autres, nous avons étudié les spectres de la série complète ainsi obtenue. Nous avons toujours cherché à étudier plusieurs séries analogues pour que les résultats obtenus pour l'une des séries nous servent de contrôle dans l'étude d'une autre. C'est ainsi par exemple que nous avons étudié les trois chlorobromures de C, Si, Sn et Ti.

Disposant d'un spectrographe à trois prismes nous avons pu observer pour un certain nombre de raies des dédoublements non encore signalés.

Du point de vue théorique l'étude de la dépolarisation des raies permet leur classement avec un maximum de certitude. La multiplicité des séries étudiées conduit à bien des comparaisons qui aident aussi au classement des raies et permettent de suivre l'évolution des fréquences lorsqu'on passe dans une même série d'un modèle au suivant, bien que leurs éléments de symétrie soient différents.

L'étude théorique des molécules pentatomiques tétraédriques les classe en cinq types : AX_4, AX_3Y, AX_2Y_2, AX_2YZ, AXYZT.

La considération des éléments de symétrie de ces différents types, comme l'a montré Cabannes et comme on le trouve exposé dans Kohlrausch [5], permet de prévoir l'allure des différents spectres.

Résumons brièvement :

Une molécule de 5 atomes doit en principe avoir $5 \times 3 - 6 = 9$ fréquences propres, des dégénérescences étant à prévoir pour certains édifices à symétrie élevée.

Nous indiquerons par la lettre ν les fréquences de

valence et par δ les fréquences de déformation. Les notations et abréviations que nous avons adoptées sont celles de Kohlrausch [5].

AX_4 *symétrie* T_d. — Quatre fréquences distinctes : une simple ν_1 polarisée; une fréquence doublement dégénérée $\delta_{1,2}$; deux fréquences triplement dégénérées $\delta_{3,4,5}$ et $\nu_{2,3,4}$.

AX_3Y *symétrie* $C_3\nu$. — [Un axe ternaire C_3^z, trois plans de symétrie σ_x passant par l'axe.]

Type.	C_3^z.	σ_x.	Caractère.	Nombre.
A_1....	s	s	pol. $\mathfrak{M}_z$	3 δ_3 ν_1 ν_4
E.....	dégén.	dégén.	dépol. $\mathfrak{M}\perp$	3 $\delta_{1,2}$ $\delta_{4,5}$ $\nu_{2,3}$

A_1, mouvement conservant la symétrie ternaire, le moment électrique variable reste parallèle à l'axe;
E, trois mouvements dégénérés doubles, le moment est perpendiculaire à l'axe.

AX_2Y_2 *symétrie* $C_2\nu$. — [Un axe binaire C_2^z, deux plans de symétrie σ_x et σ_y passant par l'axe et perpendiculaires entre eux.]

Type.	C_2^z.	σ_x.	σ_y.	Caractère.	Nombre.
A_1...	s	s	s	p $\mathfrak{M}_z$	4 ν_1 ν_4 δ_1 δ_3
A_2...	s	as	as	dp ia	1 δ_2
B_1...	as	as	s	dp $\mathfrak{M}_x$	2 ν_3 δ_5
B_2...	as	s	as	dp $\mathfrak{M}_y$	2 ν_2 δ_4

AX_2YZ *symétrie* C_s *ou* C_{1h}. — [Un seul plan de symétrie σ_x.]

Type.	σ_x.	Caractère.	Nombre.
A'.......	s	pol. $\mathfrak{M}\perp$	6 ν_1 ν_4 δ_1 δ_3 ν_2 δ_4
A''.......	as	dépol. $\mathfrak{M}_x$	3 δ_2 ν_3 δ_5

AXYZT. — Il n'y a aucun élément de symétrie; neuf fréquences toutes polarisées et actives dans l'infrarouge.

Notre spectrographe a été fabriqué par la Société générale d'Optique. Il comporte trois prismes et son pouvoir séparateur est de 10 Å au voisinage de 4358 Å. Le microphotomètre est un appareil Moll type B.

Les plaques utilisées sont des superfulgur Guilleminot pour les radiations excitatrices 4046 et 4358 Å et des Agfa Isopan pour l'excitatrice 5460 Å.

I. — Résultats expérimentaux.

1. **Molécules AX_4.** — Reproduisons d'abord (Tab. I) le tableau de Kohlrausch (5, p. 146).

Notre contribution a porté sur les points suivants :

Spectre de CBr_4. — L'étude du spectre a été faite sur une solution de CBr_4 dans CCl_4. Nous ne saurions ni affirmer ni infirmer l'existence de la raie 654 cm^{-1} à laquelle Langseth attribue d'ailleurs l'intensité zéro (*fig.* 5).

Spectre de $TiCl_4$. — Grâce au grand pouvoir dispersif de notre spectrographe nous mettons en évidence de façon certaine que la fréquence $\nu_{2,3,4} = 494$ de $TiCl_4$ signalée comme simple est en réalité un doublet 490-506, dont les deux raies sont séparées par l'œil. La figure 5 en reproduit l'enregistrement. La question des dédoublements sera reprise quand tous les exemples auront été passés en revue.

Spectre de $TiBr_4$. — Il n'était pas décrit. Il se compose de quatre fréquences : $\delta_{1,2} = 74$ dépolarisée; $\delta_{3,4,5} = 94$ dépolarisée; $\nu_1 = 235$ polarisée; $\nu_{2,3,4} = 387$ à 399 dépolarisée.

$TiBr_4$ étant jaune, nous devons utiliser comme excitatrice la 5460 Å. Le spectrographe est moins dispersif dans cette région que vers 4358 Å. Il nous semble que $\nu_{2,3,4}$ est un doublet, mais nous ne pouvons l'affirmer avec certitude. La figure 5 en reproduit l'enregistrement.

Spectre de $ZrCl_4$. — Il n'était pas décrit. $ZrCl_4$ est un solide blanc qui se sublime sans fondre à température élevée. Nous ne lui avons pas trouvé de solvant qui le laisse inaltéré. Pour obtenir son spectre nous avons eu recours à des combinaisons décrites par Van Arkel : 2 $ZrCl_4$, PO Cl_3 et 2 Zr Cl_4, P Cl_5 qui fondent à des températures pas trop élevées. Le problème était compliqué car il semble bien qu'on ait affaire, même à l'état liquide, à de véritables combinaisons : le spectre de $POCl_3$ ou de PCl_5 est en effet certainement altéré dans ces spectres. Pour lever la difficulté nous avons vérifié dans le spectre Raman des combinaisons analogues (entre $TiCl_4$ et $POCl_3$ d'une part, ou de $SnCl_4$ et $POCl_3$ de l'autre), qu'on retrouve au moins, avec tous leurs caractères, les trois fréquences les plus intenses de la molécule AX_4. La quatrième plus faible a été mise en évidence dans le cas de $SnCl_4$, mais n'a pu l'être pour $TiCl_4$. La partie commune des deux spectres des combinaisons $2ZrCl_4$, $POCl_3$ et $2ZrCl_4$, PCl_5 doit donc nous donner les trois fréquences les plus intenses de $ZrCl_4$.

Effectivement, nous avons d'abord une raie large et dépolarisée 117-123 cm^{-1} qui doit représenter le

Tableau I (extrait de Kohlrausch).

	ω_{23} (*dp*, *ia*).	ω_{456} (*dp*, *a*),	ω_1 (*p*, *ia*).	ω_{789} (*dp*, *a*).
CH_4 (gaz).....	[1520]	[1304]	2915 (20)	3022 (5)
SiH_4 (gaz)....	978. F.	(910)	2187 FF.	(2183)
CD_4..........	[1054]	–	2085	2258
CF_4..........	437 (1)	635 (1)	904 (10)	[1200]
SiF_4..........	[285]	[431]	800	[1000]
CCl_4.........	217 (8, dépol.)	313 (8, dépol.)	459 (10, pol.)	775 (3, dépol.)
$SiCl_4$.........	150 (5, dépol.)	221 (5, dépol.)	424 (10, pol.)	608 (2, dépol.)
$GeCl_4$.........	134 (4)	172 (6)	396 (9)	453 (3)
$SnCl_4$.........	104 (8, dépol.)	134 (7, dépol.)	366 (10, pol.)	403 (4, dépol.)
$TiCl_4$.........	120 (3, dépol.)	141 (2, dépol.)	386 (5, pol.)	495 (2, dépol.)
CBr_4..........	123 (5)	183 (4)	267 (5)	672 (1)
$SiBr_4$.........	90 (3)	137 (3)	249 (4)	487 (1)
$GeBr_4$.........	78	111	234	328
$SnBr_4$.........	64 (2)	88 (3)	220 (4)	279 (3)
$C(CH_3)_4$.......	332 (4)	416 (1)	731 (10)	921 (7)
$Si(CH_3)_4$......	202 (20)	239 (15)	598 (20)	696 (15), 863 (10)
$Sn(CH_3)_4$.....	152 (7)	262 (4)	506 (8)	526 (5?)
$Pb(CH_3)_4$.....	130 (8, dépol.)		460 (10, pol.)	473 (2, dépol.)
$^{+}N(CH_3)_4$.....	372 (1, dépol.)	455 (2, dépol.)	752 (6, pol.)	955 (6, dépol.)
$(SO_4)^{--}$......	451 (2)	613 (1)	981 (4)	1104 (1)
$(SeO_4)^{--}$.....	339	416	834	875
$(CrO_4)^{--}$.....	–	–	855	–
$MoO_4)^{--}$.....	330	[845]	894	944
$(WO_4)^{--}$.....	371 (2)	583 ?	932	?
$(ClO_4)^{-}$.......	462	628	925	1102
$(PO_4)^{---}$....	363	515	980	1082
$(AsO_4)^{---}$...	349	462	837	–

Les fréquences entre parenthèses sont données par l'infrarouge, les fréquences entre crochets sont calculées. Les nombres entre parenthèses donnent les intensités.

premier doublet $\delta_{1,2}$ et $\delta_{3,4,5}$ du spectre cherché, puis une raie intense presque complètement polarisée 383 cm^{-1} qui est la fréquence ν_1. Nous n'avons pas pu jusqu'ici déterminer la fréquence $\nu_{2,3,4}$.

Comparaison des spectres Raman des dérivés tétrahalogénés des éléments de la quatrième colonne de la classification périodique. — La figure 1 donne en fonction de la masse atomique de l'élément A la valeur des quatre fréquences des molécules ACl_4 et ABr_4. On constate aussi bien pour les chlorures que pour les bromures qu'une courbe régulière peut joindre pour une même fréquence les points correspondants au C, Si, Ge et Sn.

Les fréquences des tétrahalogénures de titane n'ont pas leur place sur ces courbes. Notamment, les fréquences de déformation sont particulièrement aberrantes aussi bien et de la même façon pour le chlorure que pour le bromure. Les fréquences trouvées pour $ZrCl_4$ l'apparentent à $TiCl_4$. Ainsi l'effet Raman

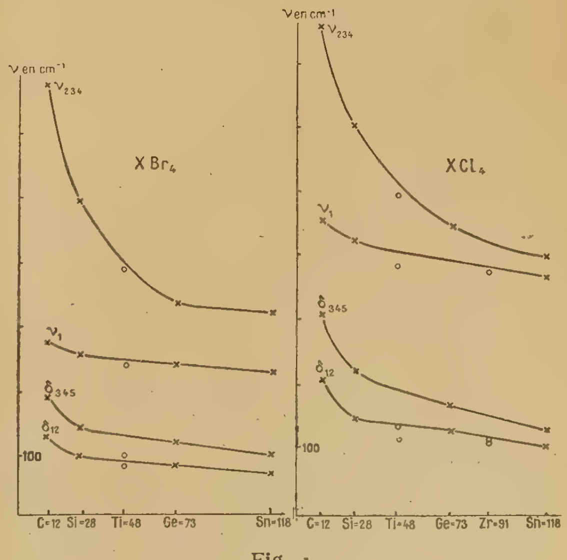


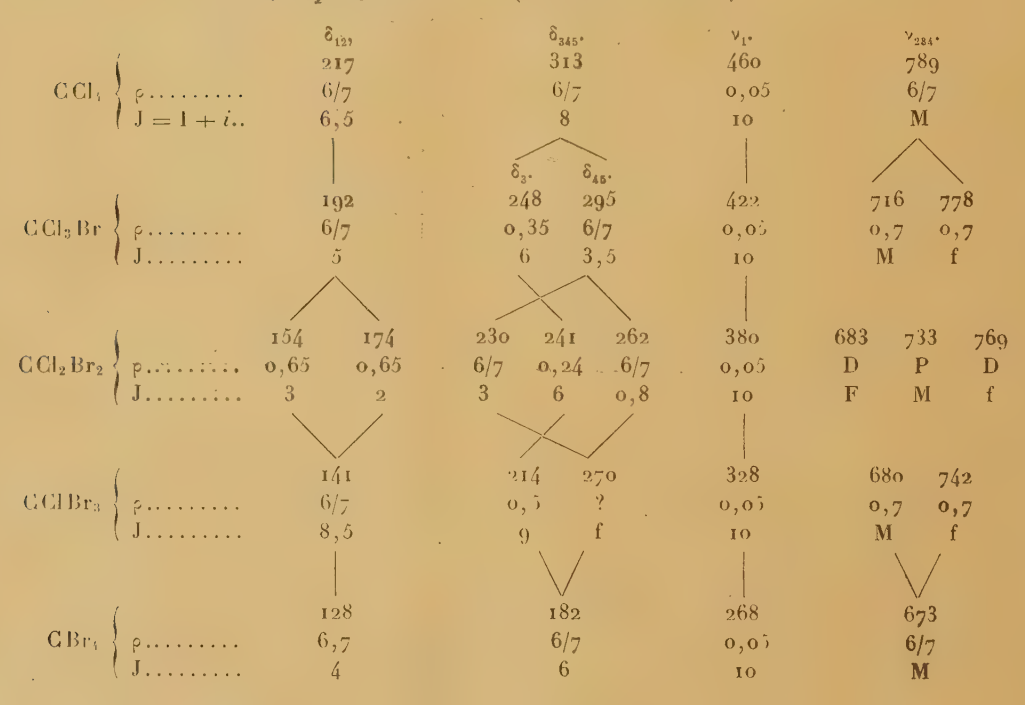
Fig. 1.

Tableau II (extrait de Lecomte).

		δ_{12}.	δ_{345}.	ν_1.	ν_{234}.
CCl_4	R........	217	313	459	791
	I — R....	–	–	–	797
CCl_3Br	R........	187	243 289	418	710 765
	I — R....	–	– –	–	717 764
CCl_2Br_2	R........	141 164	230 252 318	370	672 720 759
	I — R....	– –	– – –	–	680 727 764
$CClBr_3$	R........	139	210 266	326	674 734
	I — R....	–	– –	–	667 740
CBr_4	R........	123	183	265	667
	I — R....	–	–	–	667

Tableau III.

Fréquences en cm^{-1} (modes de vibration).



		δ_{12}.	δ_{345}.	ν_1.	ν_{234}.
CCl_4		217	313	460	789
	ρ.........	6/7	6/7	0,05	6/7
	J = I + i..	6,5	8	10	M
			δ_3. δ_{45}.		
CCl_3Br		192	248 295	422	716 778
	ρ.........	6/7	0,35 6/7	0,05	0,7 0,7
	J.........	5	6 3,5	10	M f
CCl_2Br_2		154 174	230 241 262	380	683 733 769
	ρ.........	0,65 0,65	6/7 0,24 6/7	0,05	D P D
	J.........	3 2	3 6 0,8	10	F M f
$CClBr_3$		141	214 270	328	680 742
	ρ.........	6/7	0,5 ?	0,05	0,7 0,7
	J.........	8,5	9 f	10	M f
CBr_4		128	182	268	673
	ρ.........	6,7	6/7	0,05	6/7
	J.........	4	6	10	M

met bien en évidence la différence entre les deux sous-colonnes de la classification périodique. Ce qui montre bien l'influence de la configuration électronique sur le spectre Raman.

2. **Dérivés chlorobromés du carbone, silicium, étain, titane.** — Il nous a semblé très profitable, pour obtenir des résultats corrects et pour pouvoir ultérieurement les interpréter, d'étudier la série complète des trois dérivés ACl_3Br, ACl_2Br_2, $AClBr_3$ et d'étendre cette étude à chacun des éléments C, Si, Sn, Ti. Pour un même élément les trois composés prennent souvent naissance en même temps. Pour le carbone et le silicium il est possible quoique délicat de les séparer. Dans le cas de l'étain et du titane on a affaire à des réactions équilibrées et il est impossible d'obtenir chacun des trois chlorobromures à l'état de pureté.

a. Chlorobromures de carbone. — Les trois chlorobromures prennent naissance en même temps par action en tube scellé et à chaud du brome sur le chloroforme et sont difficiles à fractionner.

Signalons d'abord les travaux antérieurs au nôtre : tout d'abord Wouters [6] donne la liste des fréquences de CCl_3Br : 195, 247, 295, 425, 715, 774. Puis Lecomte, Volkringer et Tchakirian [7] présentent en même temps le spectre Raman des trois chlorobromures et une partie de leur spectre infrarouge (Tableau II).

Aucun de ces auteurs n'avait déterminé l'état de dépolarisation des raies. Nos résultats sont consignés dans le Tableau III.

Pour le spectre de CCl_3Br nous relevons entre notre spectre et celui de Lecomte une différence systématique de 5 ou 6 cm^{-1}. L'accord est meilleur avec celui de Wouters. En ce qui concerne le spectre de $CClBr_3$ nos fréquences toujours un peu supérieures à celles de Lecomte, ne s'en écartent que peu. De toute façon il est certain qu'à ces légères différences près nous sommes d'accord avec nos prédécesseurs pour les spectres de CCl_3Br et $CClBr_3$. En ce qui concerne le spectre de CCl_2Br_2 nous avons une rectification plus importante à proposer.

Remarquons d'abord que CCl_2Br_2 et $CClBr_3$, préparés ensemble, sont très difficiles à séparer. CCl_2Br_2 (température d'ébullition indiquée : 135°) ne fournit pas de palier net. Nous avons fractionné de degré en degré à partir de 130° et soumis à l'effet Raman les fractions obtenues. La fraction 130° comporte un spectre très pur des neuf raies attendues pour CCl_2Br_2. Les fractions suivantes présentent en outre trois raies nouvelles, déjà bien nettes pour la fraction 135°, qui appartiennent en réalité au spectre

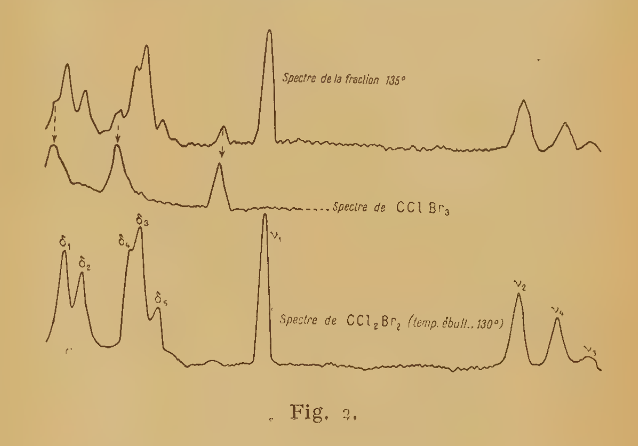
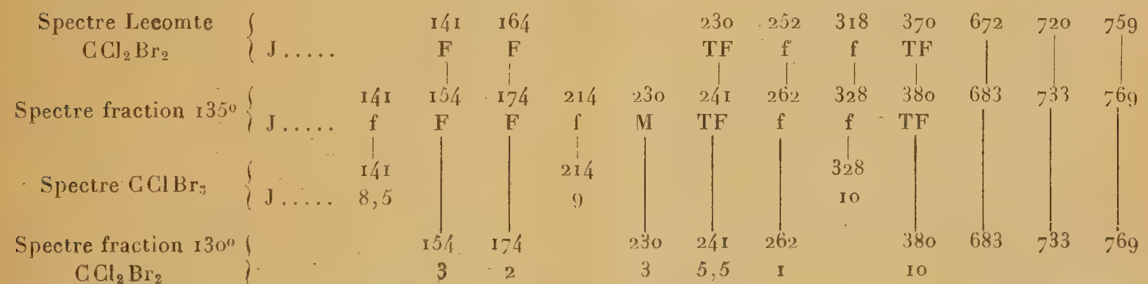


Fig. 2.

de $CClBr_3$ (*fig.* 2). Cette observation nous amène à rectifier partiellement le spectre décrit par Lecomte pour CCl_2Br_2, ce spectre correspondant aux fractions passant à 135°.

Tableau IV.

Fréquences en cm^{-1}.



Spectre Lecomte CCl_2Br_2			141	164			230	252	318	370	672	720	759
	J.....		F	F			TF	f	f	TF			
Spectre fraction 135°		141	154	174	214	230	241	262	328	380	683	733	769
	J.....	f	F	F	f	M	TF	f	f	TF			
Spectre $CClBr_3$		141			214				328				
	J.....	8,5			9				10				
Spectre fraction 130° CCl_2Br_2			154	174		230	241	262		380	683	733	769
			3	2		3	5,5	1		10			

Le Tableau ci-dessus (Tableau IV) montre : *a*, qu'il existe une différence systématique de 10 cm^{-1} entre nos fréquences et celles de Lecomte et ses collaborateurs. Nos mesures ont été faites avec précision sur des cliché très suffisamment posés : la correction est donc à retenir; *b*, que la raie 318 cm^{-1} indiquée par ces auteurs n'est autre que la raie la plus forte du spectre de $CClBr_3$ et doit être supprimée. Au contraire, ils ont omis une raie qu'ils auraient dû pointer à 214 cm^{-1} et qu'ils n'ont probablement pas séparée de la raie forte qu'ils pointaient à 230 cm^{-1}.

Si nous nous référons aux considérations énoncées au début, nous voyons que CCl_3Br et $CClBr_3$ ont bien les six fréquences attendues. En ce qui concerne l'état de dépolarisation des raies une anomalie est commune aux deux spectres : une des deux dernières raies de chacun d'eux devrait être polarisée et l'autre dépolarisée. Le facteur de dépolarisation voisin de 0,7 pour les deux ne permet pas de les distinguer. Une difficulté supplémentaire apparaît pour CBr_3Cl. Ce corps est toujours souillé d'un peu de CBr_4; le facteur de dépolarisation de la troisième raie de son spectre reste douteux, cette raie très faible étant toujours partiellement masquée par la raie la plus forte du spectre de CBr_4.

Le spectre de CCl_2Br_2 a bien neuf fréquences. En ce qui concerne l'état de dépolarisation des raies, une anomalie est à signaler : les deux premières

fréquences ont le même facteur de dépolarisation 0,65, alors que l'une devrait être polarisée et l'autre dépolarisée.

La comparaison de cette étude avec celles qui vont suivre permettra de lever ces ambiguïtés avec une quasi-certitude. La question de l'évolution des fréquences sera envisagée après l'examen de tous les cas.

b. Chlorobromures de silicium. — Les trois chlorobromures se préparent en même temps. Ils sont isolables, mais difficilement.

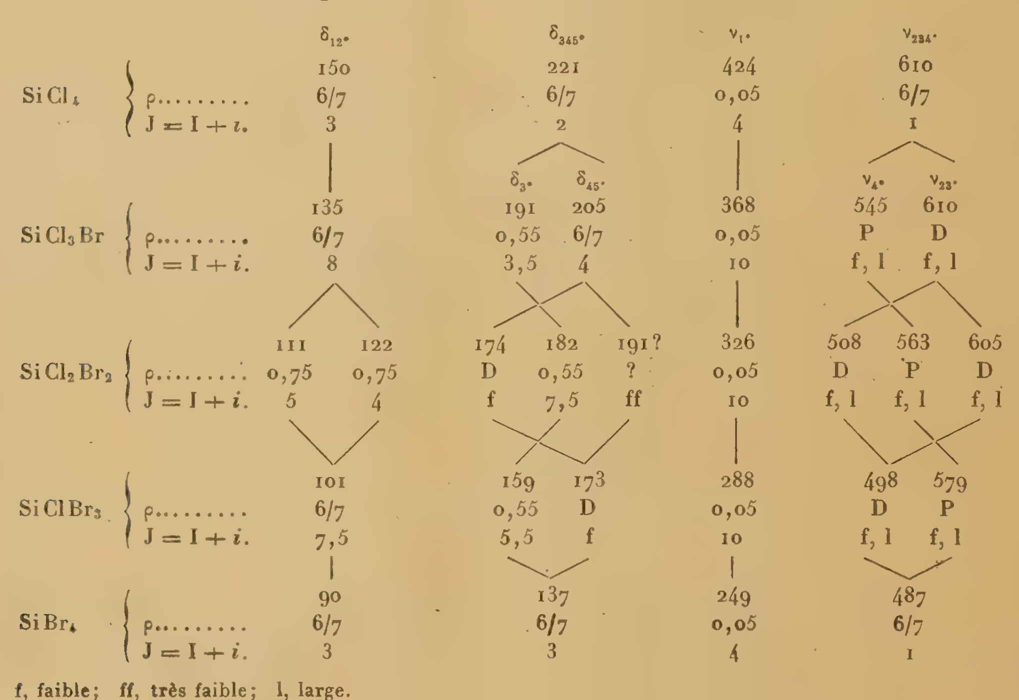
Seul le spectre de $SiCl_3Br$ était décrit [7] par M. de Hemptine, J. Wouters et M. Fayt.

Ces auteurs lui attribuent les fréquences suivantes : 123, 183, 201, 325, 362, 410. Ils n'ont pas étudié l'état de dépolarisation des raies.

Nos résultats [8] sont consignés dans le Tableau suivant (Tableau V) :

Tableau V.

Fréquences en cm⁻¹ (modes de vibration).



		δ_{12}	δ_{345}	ν_1	ν_{234}
$SiCl_4$		150	221	424	610
	ρ	6/7	6/7	0,05	6/7
	J = I + *i*.	3	2	4	1
			δ_3 ; δ_{45}		ν_4 ; ν_{23}
$SiCl_3Br$		135	191 ; 205	368	545 ; 610
	ρ	6/7	0,55 ; 6/7	0,05	P ; D
	J = I + *i*.	8	3,5 ; 4	10	f, l ; f, l
$SiCl_2Br_2$		111 ; 122	174 ; 182 ; 191?	326	508 ; 563 ; 605
	ρ	0,75 ; 0,75	D ; 0,55 ; ?	0,05	D ; P ; D
	J = I + *i*.	5 ; 4	f ; 7,5 ; ff	10	f, l ; f, l ; f, l
$SiClBr_3$		101	159 ; 173	288	498 ; 579
	ρ	6/7	0,55 ; D	0,05	D ; P
	J = I + *i*.	7,5	5,5 ; f	10	f, l ; f, l
$SiBr_4$		90	137	249	487
	ρ	6/7	6/7	0,05	6/7
	J = I + *i*.	3	3	4	1

f, faible ; ff, très faible ; l, large.

La différence est considérable entre nos mesures et celles de nos prédécesseurs. Ces auteurs qui n'ont étudié qu'un spectre de la série ont probablement travaillé sur un produit impur souillé de $SiCl_4$ et de $SiCl_2Br_2$.

Si l'on analyse leur spectre, la raie pointée par eux à 410 cm⁻¹ ne peut être que la raie 424 cm⁻¹ de $SiCl_4$. La raie 362 appartient bien à $SiCl_3Br$, mais il faut l'interpréter comme la quatrième et non la cinquième du spectre, la raie 325 n'est autre que la raie 326 de $SiCl_2Br_2$. La raie 201 est correcte. La raie pointée à 183 cm⁻¹ doit être due à la juxtaposition dans leur spectre de la raie 191 cm⁻¹ qui appartient bien à $SiCl_3Br$ et de la raie 182 cm⁻¹ de $SiCl_2Br_2$. La raie 123 cm⁻¹ doit correspondre à la raie 135 de $SiCl_3Br$ sans que nous nous expliquions la différence de pointés.

Nos résultats sont parfaitement cohérents.

En ce qui concerne $SiCl_3Br$ et $SiClBr_3$ ils sont tout à fait conformes à la théorie. Les quatre premières fréquences correspondent bien aux quatre premières fréquences des chlorobromures correspondants du carbone. Il n'y a pas d'anomalie pour les deux dernières.

Le spectre de $SiCl_2Br_2$ a bien neuf fréquences, elles correspondent bien aux fréquences de CCl_2Br_2. On y relève la même anomalie en ce qui concerne les deux premières fréquences : leur facteur de dépolarisation est le même alors que l'une devrait être polarisée et l'autre dépolarisee.

c. Chlorobromures d'étain. — Malgré l'avis de Besson [9] et comme l'avait pensé Trumpy [10] il est impossible d'isoler les trois chlorobromures d'étain qui existent en équilibre, entre eux et avec les halogénures stanniques purs.

Trumpy avait indiqué comme spectre :

$SnCl_3Br$	267 cm⁻¹	(J = 4)	372 cm⁻¹	(J = 2; large)	
$SnCl_2Br_2$	121	(J = 4)	248	(J = 4)	375 (J = 2,5; large)
$SnClBr_3$	233	(J = 4)	377	(J = 2; large)	

Ce qui était manifestement incomplet; d'autre part aucune mesure de dépolarisation n'était faite.

Nous avons exposé les résultats obtenus par nous dans une Note aux *Comptes rendus* [11]. La question était difficile à résoudre parce qu'on avait toujours superposition de plusieurs spectres. Nous avons pour la résoudre le mieux possible opéré de la façon suivante : les mélanges en équilibre s'obtiennent fort simplement par le mélange des deux halogénures $SnBr_4$ et $SnCl_4$. Nous avons étudié les spectres d'une gamme très étendue de ces mélanges. En faisant varier les proportions respectives, on déplace les équilibres. L'halogénure AX_4 étant en gros excès, le cliché ne comportera que les raies de AX_4 et de AX_3Y si la pose est assez courte. Si l'on augmente

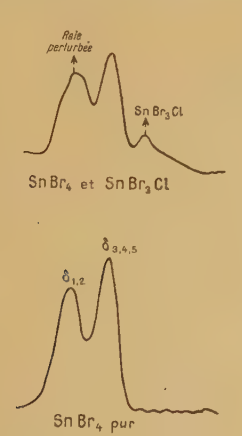


Fig. 3.

un peu la teneur en AY_4, on pourra de même avoir le spectre d'un mélange de AX_4, AX_3Y, AX_2Y_2. On étudiera ainsi des spectres de plus en plus compliqués. La comparaison du spectre de AX_4 à celui de l'ensemble de AX_4 et AX_3Y doit permettre d'établir le spectre de AX_3Y. En fait, les raies de AX_3Y ne sont pas toutes bien séparées de celles de AX_4. Quand l'une d'elles est trop voisine d'une raie de AX_4, elle la perturbe en l'élargissant et en augmentant son intensité relativement au reste, non perturbé, du spectre. Cette perturbation est un critérium certain de l'existence d'une raie, et elle permet de fixer sa place approximative. La figure 3 donne un exemple de ces perturbations. Pour AX_2Y_2 on étudiera à la fois des mélanges AX_4, AX_3Y, AX_2Y_2 et AY_4, AXY_3, AX_2Y_2, ce qui permet d'explorer plus complètement son spectre.

Spectre de $SnCl_3Br$. — Trois raies se séparent nettement du spectre $SnCl_4$: 91 cm⁻¹ (dépol.), 270 cm⁻¹ très intense et très polarisée et 375 cm⁻¹ (pol.). Une perturbation de la raie 129 cm⁻¹ de $SnCl_4$ correspond à la présence d'une ou deux raies entre 118 et 125 cm⁻¹. Une perturbation de la raie 403 cm⁻¹ de $SnCl_4$ indique une raie dépolarisée vers 396 cm⁻¹. La théorie prévoit six raies : cinq au moins sont donc identifiées.

Spectre de $SnClBr_3$. — Trois raies se séparent nettement du spectre de $SnBr_4$: 105 cm⁻¹, 235 cm⁻¹ très intense et très polarisée et 380 cm⁻¹ (pol.). Une perturbation de la raie 64 cm⁻¹ de $SnBr_4$ prouve la présence d'une raie entre 68 et 74 cm⁻¹. Une raie faible 120 cm⁻¹ apparaît dans les clichés plus posés, mais alors elle est peut-être imputable à $SnCl_2Br_2$. La raie 279 cm⁻¹ de $SnBr_4$ masque une raie de $SnClBr_3$ située vers 283 cm⁻¹ et dépolarisée. Ici encore cinq raies au moins sont identifiées.

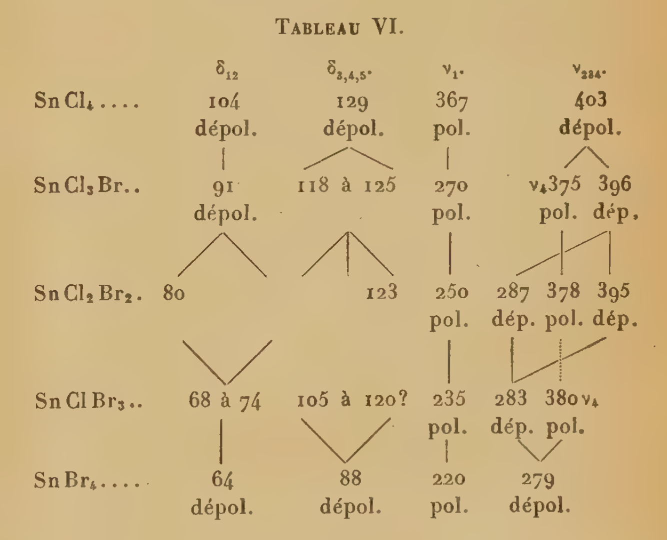


Tableau VI.

	δ_{12}	$\delta_{3,4,5}$	ν_1	ν_{234}
$SnCl_4$	104 dépol.	129 dépol.	367 pol.	403 dépol.
$SnCl_3Br$ ..	91 dépol.	118 à 125	270 pol.	$\nu_4$375 pol. 396 dép.
$SnCl_2Br_2$.	80	123	250 pol.	287 dép. 378 pol. 395 dép.
$SnClBr_3$ ..	68 à 74	105 à 120?	235 pol.	283 dép. 380 ν_4 pol.
$SnBr_4$	64 dépol.	88 dépol.	220 pol.	279 dépol.

Spectre de $SnCl_2Br_2$. — Dans les deux sortes de clichés, on relève la fréquence 250 cm⁻¹ très intense, très polarisée et une raie polarisée vers 378 cm⁻¹. Cette raie se sépare mal d'une raie voisine appartenant soit à $SnCl_3Br$, soit à $SnClBr_3$, mais son existence est cependant certaine. L'examen du spectre de $SnCl_4$, $SnCl_3Br$, $SnCl_2Br_2$ permet de pointer deux raies : 80 cm⁻¹ et 287 cm⁻¹ (dépol.). Celui du spectre de $SnBr_4$, $SnClBr_3$, $SnCl_2Br_2$ met en évidence les raies 123 cm⁻¹ et 395 cm⁻¹ (dépol.). Six fréquences sont donc identifiées. Il en manque trois pour le spectre complet d'une molécule AX_2Y_2.

Elles doivent se situer dans une région du spectre qu'il est impossible d'explorer.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau (Tableau VI).

L'ensemble est en bon accord avec les résultats trouvés pour le carbone et le silicium. Ici comme pour le silicium l'anomalie rencontrée pour les deux dernières fréquences des molécules CX_3Y (C, carbone) n'existe pas.

d. Chlorobromures de titane. — Ici encore le simple mélange de $TiCl_4$ et $TiBr_4$ donne des chlorobromures par suite de réactions équilibrées. La question n'avait pas été étudiée du point de vue de l'effet Raman. Les difficultés sont les mêmes que pour l'étain. Elles se corsent un peu du fait que les mélanges sont jaunes comme $TiBr_4$, il faut donc utiliser comme excitatrice la raie 5460 Å et le pouvoir dispersif du spectrographe est de ce fait diminué. Les résultats trouvés, exposés dans une note aux *Comptes rendus* [12], se résument dans le Tableau ci-dessous (Tableau VII).

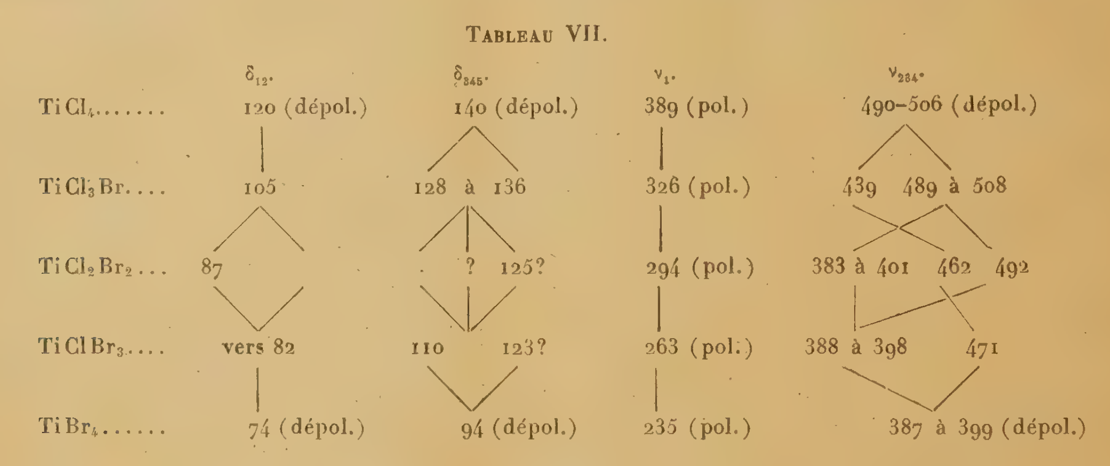


Tableau VII.

	δ_{12}.	δ_{345}.	ν_1.	ν_{234}.
$TiCl_4$	120 (dépol.)	140 (dépol.)	389 (pol.)	490-506 (dépol.)
$TiCl_3Br$	105	128 à 136	326 (pol.)	439 489 à 508
$TiCl_2Br_2$ ...	87	? 125?	294 (pol.)	383 à 401 462 492
$TiClBr_3$	vers 82	110 123?	263 (pol.)	388 à 398 471
$TiBr_4$	74 (dépol.)	94 (dépol.)	235 (pol.)	387 à 399 (dépol.)

On relève en ce qui concerne l'ordre des fréquences une analogie complète entre le titane et l'étain.

3. Dérivés tétrahalogènes du méthane contenant du fluor. — Kahovec [13], après avoir étudié le spectre de CF_3Cl, établit un tableau d'ensemble des spectres Raman des dérivés chlorofluorés du méthane reproduit ci-dessous (Tableau VIII).

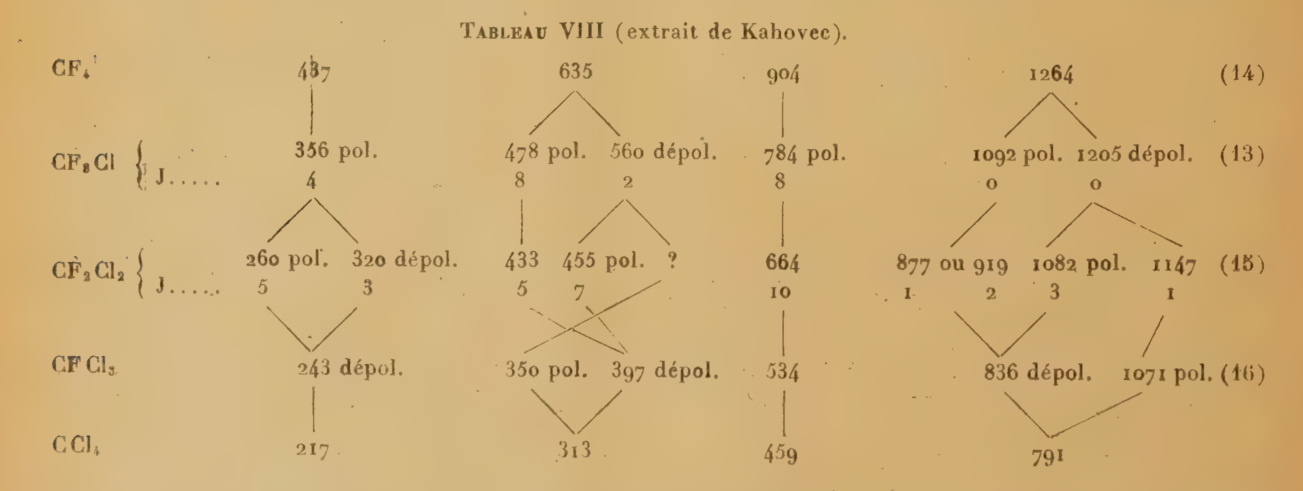


Tableau VIII (extrait de Kahovec).

CF_4	437	635	904	1264	(14)
CF_3Cl	356 pol.	478 pol. 560 dépol.	784 pol.	1092 pol. 1205 dépol.	(13)
J	4	8 2	8	0 0	
CF_2Cl_2	260 pol. 320 dépol.	433 455 pol. ?	664	877 ou 919 1082 pol. 1147	(15)
J	5 3	5 7	10	1 2 3 1	
$CFCl_3$	243 dépol.	350 pol. 397 dépol.	534	836 dépol. 1071 pol.	(16)
CCl_4	217	313	459	791	

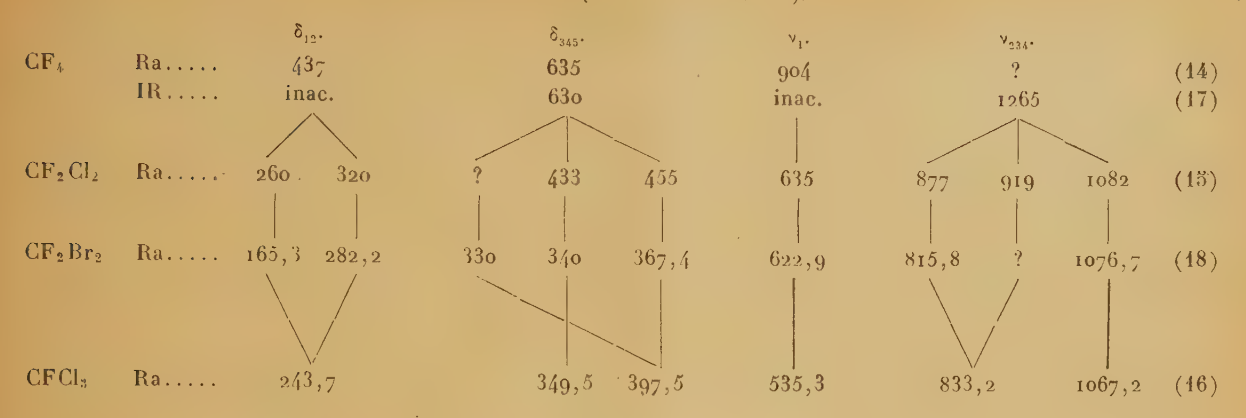
Les indications de dépolarisation de ce tableau ne sont que théoriques, aucune mesure n'ayant été faite par les auteurs cités. Lecomte, dans un travail d'ensemble sur les dérivés halogénés du méthane [3] donne le Tableau IX.

Dans ce tableau il fait un choix parmi les fréquences décrites pour CF_2Cl_2 et CF_2Br_2.

Nous avons complété l'étude des spectres de $CFCl_3$ et CF_2Br_2 par la mesure des facteurs de dépolarisation et, d'autre part, nous avons déterminé les spectres non étudiés de $CFBr_3$, $CFCl_2Br$ et $CFClBr_2$. Nos résultats [19] sont consignés dans le Tableau X.

De l'examen comparé de tous ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

TABLEAU IX (extrait de Lecomte).



		δ_{12}		δ_{345}			ν_1	ν_{234}			
CF_4	Ra.....	437			635		904		?		(14)
	IR.....	inac.			630		inac.		1265		(17)
CF_2Cl_2	Ra.....	260	320	?	433	455	635	877	919	1082	(15)
CF_2Br_2	Ra.....	165,3	282,2	330	340	367,4	622,9	815,8	?	1076,7	(18)
$CFCl_3$	Ra.....	243,7			349,5	397,5	535,3	833,2		1067,2	(16)

TABLEAU X.

Fréquences en cm⁻¹ (modes de vibration).

		δ_{12}		δ_{345}			ν_1	ν_{234}		
CBr_4		128		182			268	673		
	ρ...........	6/7		6/7			0,05	6/7		
	J = I + i....	4		6			10	M		
CBr_3F		150		218	306		398	743	1069	
	ρ...........	6/7		0,1	6/7		0,04	6/7	0,42	
	J = I + i....	14		20	3,3		10	M	f	
CBr_2F_2		165	281	330	340 (δ_3)	367	623	816	1077	1143
	ρ...........	0,4	dépol.	dépol.	0,1	dépol.	0,03	0,7	0,3	dépol.
	J...........	20	2	f	50	f	10	M	F	f
		δ_1	δ_2	δ_3						
CBr_2ClF		160	195	267	306	340	462	741	790–802	1063
	ρ...........	0,45	0,8	0,1	0,8	0,35	0,05	0,8	0,7	0,4
	J...........	10	3,5	20	3,1	2,8	10	M	f	ff
		δ_2	δ_1							
$CBrCl_2F$		203	215	303	334	390	501	779	825	1069
	ρ...........	0,86	0,6	0,2	0,70	0,75	0,06	0,8	0,88	0,6
	J...........	4	5,6	9	1,7	1,3	10	M	f	ff
CCl_3F		243		350	397		534	836		1071
	ρ...........	0,82		0,2	0,82		0,05	0,88		0,60
	J...........	4,7		3,5	2,6		10	M		f
		δ_{12}		δ_3	δ_{45}		ν_1	ν_{23}		ν_4

Raie C-F. — Tout d'abord l'existence d'une raie commune à tous les spectres des composés monofluorés. C'est la fréquence la plus élevée de ces spectres. Elle se situe entre 1063 et 1071 : elle est polarisée. Elle caractérise la liaison C-F.

Molécules AXY_3. — Elles ont bien toutes les six fréquences attendues. En ce qui concerne les molécules $CFCl_3$ et $CFBr_3$, l'étude du facteur de dépolarisation ne révèle aucune anomalie. L'ordre dans lequel se présentent les fréquences est le même que pour $SiClBr_3$. Pour CF_3Cl les prévisions de Kahovec, en ce qui concerne le facteur de dépolarisation des raies, nous semblent tout à fait justifiées. Elles apparentent en effet ce spectre à celui de $SiCl_3Br$, ce qui est légitime.

Molécules AX_2Y_2. — Nous n'avons étudié que CF_2Br_2. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Glockler et Leader [18]. L'étude du facteur

de dépolarisation des raies apparente, comme il fallait s'y attendre, ce spectre à celui de CCl_2Br_2 et $SiCl_2Br_2$. Contrairement à ce que nous avions indiqué [19], la raie 281 cm^{-1} est dépolarisée. Dans nos mesures antérieures nous avions excité par la raie 4358 Å; il se trouvait alors que la raie très forte et très polarisée 340 cm^{-1} était excitée aussi par la raie 4347,5 Å du triplet indigo, ce qui donnait une raie faible et polarisée en 281 cm^{-1} qui souillait δ_2. Nous avions en effet trouvé pour 281 cm^{-1}, $\rho = 0,4$, alors que pour 340 on a $\rho = 0,1$. En utilisant comme excitatrice la raie 5460 Å, la raie 281 qui n'est plus souillée est bien dépolarisée.

Le spectre de CF_2Br_2 est donc absolument normal.

En ce qui concerne les trois dernières raies, l'analogie avec les spectres des autres molécules du même type est une preuve certaine que la fréquence 1 143 doit bien être conservée comme fondamentale et non supprimée comme le proposait Lecomte dans son interprétation du spectre de Glockler. La comparaison des spectres de CF_2Cl_2 et CF_2Br_2 conduit à laisser dans le spectre de CF_2Cl_2, comme le font à la fois Kahovec et Lecomte, un point d'interrogation pour une fréquence qui serait au voisinage de 433 ou de 455. En ce qui concerne la fréquence 1147, nous sommes, comme Kahovec, d'avis qu'elle est bien fréquence fondamentale. Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation du dédoublement 877-919 de la fréquence ν_2.

Groupement angulaire $\widehat{FCF}$. — Les spectres de CF_2Cl_2 et de CF_2Br_2 ont leurs deux dernières fréquences identiques : 1 082 et 1147 pour CF_2Cl_2, 1 077 (pol.) et 1143 (dépol.) pour CF_2Br_2. Nous trouverons la même remarque pour les dérivés dihalogénés du méthane qui ont comme dernières fréquences une raie polarisée entre 2 970 et 2 990 cm^{-1} et une raie dépolarisée entre 3030 et 3060 cm^{-1}. Cela nous incite, dans une certaine mesure, à considérer, l'atome de fluor étant léger, l'existence dans les molécules étudiées d'un groupement angulaire CF_2 ayant des fréquences propres. Un tel groupement angulaire doit comporter une fréquence de déformation, ici δ_3 polarisée et deux fréquences de valence : une polarisée ν_4 et une dépolarisée ν_3. Seules ν_4 et ν_3 sont ici indépendantes du reste de la molécule.

Molécules AX_2YZ. — En ce qui concerne $CFClBr_2$ notons un dédoublement 790-802 de ν_3 sur lequel nous reviendrons (*fig.* 5).

Le spectre serait absolument conforme à la théorie si l'on distinguait mieux du point de vue facteur de dépolarisation les deux raies 741 et 790-802 cm^{-1}.

Pour $CFCl_2Br$ la même anomalie est à relever en ce qui concerne les deux fréquences 779 et 825 cm^{-1}, et de plus on ne distingue pas non plus les fréquences 334 et 390 cm^{-1}.

On remarquera l'inversion des deux fréquences δ_1 et δ_2 quand on passe d'une molécule à l'autre. La raie polarisée δ_1 est toujours la plus intense.

Harmoniques et raies de combinaison. — Quelques exemples d'harmoniques et de raies de combinaison sont à signaler dans les spectres de $CFCl_2Br$ et $CFClBr_2$. Leur intensité est toujours faible; leur facteur de dépolarisation est bien conforme à la théorie.

Pour $CFClBr_2$: $398 \simeq 2 \times 195$ (pol.) $500 \simeq 195 + 306$ (pol.)
Pour $CFCl_2Br$: $531 \simeq 215 + 303$ (pol.)

Évolution des fréquences. — Nous critiquerons ultérieurement une partie des hypothèses proposées par Kahovec pour l'évolution des fréquences quand on passe d'une molécule appartenant à un certain groupe de symétrie à une molécule de symétrie différente.

4. **Dérivés trihalogénés du méthane et du deutérométhane et dérivés correspondants du silicium et de l'étain.** — *a.* Dérivés trihalogénés du méthane et du deutérométhane. — Nous reproduisons d'abord un tableau (Tableau XI) dans lequel Lecomte [3] interprète les spectres d'un certain nombre de dérivés trihalogénés du méthane.

Dans ce tableau figurent quelques points d'interrogation. Nous nous sommes reportés au mémoire des auteurs de ces spectres. Effectivement certains des spectres décrits sont incomplets; pour d'autres, au contraire, le nombre de raies observées est supérieur à celui prévu par la théorie et il y a un choix à faire. L'étude du facteur de dépolarisation n'ayant été fait que pour le chloroforme et le bromoforme, nous l'avons entreprise pour la plupart des spectres décrits afin d'avoir un critérium plus sûr pour le classement des raies. Des poses convenables nous ont d'ailleurs permis de pointer certaines raies non signalées.

Une partie des résultats obtenus a fait l'objet d'une note aux *Comptes rendus* [26]. Le Tableau ci-contre (Tableau XII) reproduit complètement nos résultats.

Nous expliquerons brièvement pour les raies litigieuses de chacun des spectres notre position par rapport aux travaux originaux et à l'interprétation de Lecomte.

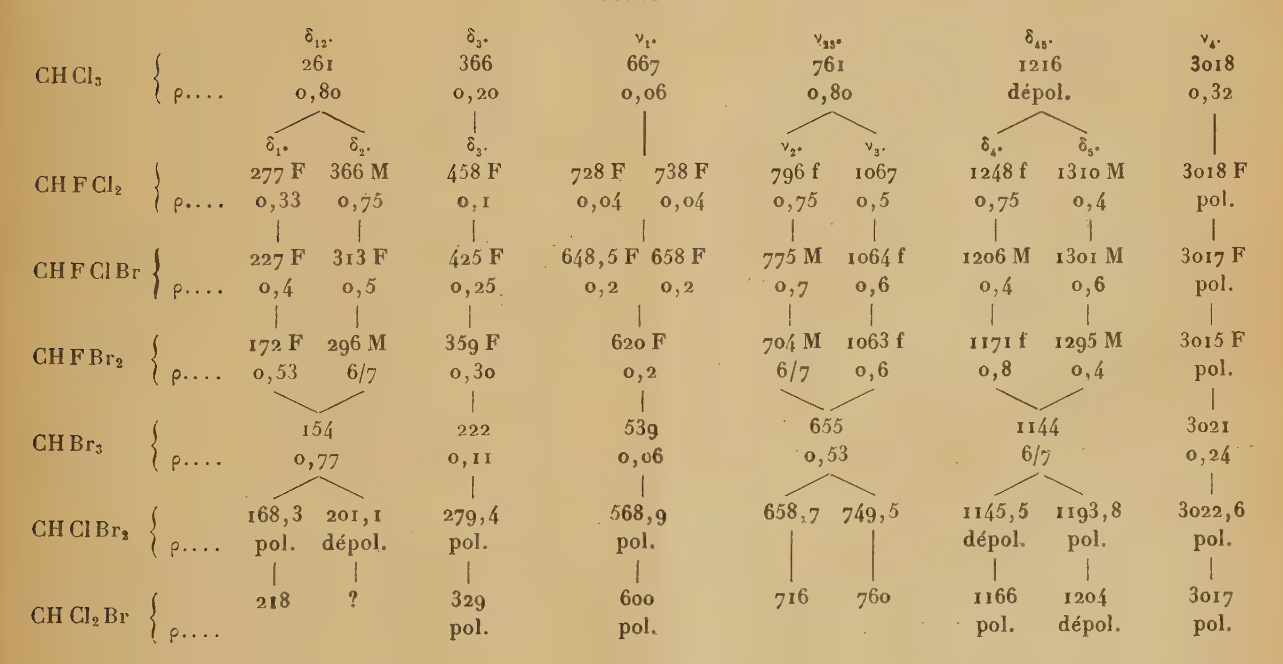
Spectre de $CHFCl_2$. — Bradley n'observe que huit raies et il pense que, parmi elles, 1 065 est une raie de combinaison. Lecomte pense de même et ne reproduit que sept fréquences. Le spectre, suffisamment posé et obtenu avec notre spectrographe à trois prismes, présente dix raies au lieu de neuf, car la plus intense ν_1 est un doublet. Nous reviendrons plus loin sur ce dédoublement (*fig.* 5).

La raie 1 065 doit être conservée car, comme nous l'avons vu plus haut, elle caractérise la

TABLEAU XI (extrait de Lecomte).

		δ_{12}		δ_3	ν_1	ν_{23}		δ_{45}		ν_4	
CHF_2Cl	Ra.....	369,2	415,9	596,5	799,6	830,9	?	1310,5	1353,6	3032,2	(20)
$CHFCl_2$	Ra.....	274	366	454	723	786	?	?	1317	3019	(21)
$CHCl_3$	Ra.....	261		366	667	761		1216		3018	
	IR.....	266		364	664	756		1205		3011	
$CHFClBr$	Ra.....	225,0	313,0	425,0	648,9	735,1	773,4	1204,6	1301,7	3017,8	(22)
$CHCl_2Br$	Ra.....	218	?	329	600	716	760	1166	1204	3017	(23)
$CHFBr_2$	Ra.....	171,4	295	358	619	700,9	?	?	?	3016	(24)
$CHClBr_2$	Ra.....	168,3	201,1	279,4	568,9	658,7	749,5	1145,5	1193,8	3022,6	(25)
	IR.....	–	–	–	568	655	737	1169		–	
$CHBr_3$	Ra.....	154		222	539	655		1144		3021	
	IR.....	–		217	538	662		1128		–	
CHI_3	IR.....	–		–	–	576		1053		3000 environ	

TABLEAU XII.



		δ_1 (δ_{12})	δ_2	δ_3	ν_1		ν_2 (ν_{23})	ν_3	δ_4 (δ_{45})	δ_5	ν_4
$CHCl_3$		261		366	667		761		1216		3018
	ρ....	0,80		0,20	0,06		0,80		dépol.		0,32
$CHFCl_2$		277 F	366 M	458 F	728 F	738 F	796 f	1067	1248 f	1310 M	3018 F
	ρ....	0,33	0,75	0,1	0,04	0,04	0,75	0,5	0,75	0,4	pol.
$CHFClBr$		227 F	313 F	425 F	648,5 F	658 F	775 M	1064 f	1206 M	1301 M	3017 F
	ρ....	0,4	0,5	0,25	0,2	0,2	0,7	0,6	0,4	0,6	pol.
$CHFBr_2$		172 F	296 M	359 F	620 F		704 M	1063 f	1171 f	1295 M	3015 F
	ρ....	0,53	6/7	0,30	0,2		6/7	0,6	0,8	0,4	pol.
$CHBr_3$		154		222	539		655		1144		3021
	ρ....	0,77		0,11	0,06		0,53		6/7		0,24
$CHClBr_2$		168,3	201,1	279,4	568,9		658,7	749,5	1145,5	1193,8	3022,6
	ρ....	pol.	dépol.	pol.	pol.				dépol.	pol.	pol.
$CHCl_2Br$		218	?	329	600		716	760	1166	1204	3017
	ρ....			pol.	pol.				pol.	dépol.	pol.

liaison C-F. La raie 1248 cm^{-1} n'a pas été vue par Bradley [21]; il utilisait à la fois comme excitatrice les raies 4047 et 4358 Å du mercure. Dans ces conditions la fréquence 3019 cm^{-1} très forte excitée par 4047 Å, couvrait la fréquence 1248 excitée par 4358 Å.

Le spectre ainsi rectifié a bien neuf fréquences fondamentales et, comme il fallait s'y attendre pour une molécule AX_2YZ, six fréquences fortement polarisées se distinguent bien des trois autres, pour lesquelles $\rho = 0,75$. Ces dernières doivent être considérées comme provenant d'oscillations non totalement symétriques.

Spectre de $CHFBr_2$. — Glockler et Bachman [24] signalent neuf raies. Lecomte en élimine trois; nous faisons de même, mais nous en pointons trois

nouvelles. La fréquence 93 cm^{-1} n'apparaît sur aucun de nos clichés; la soi-disant raie 559 cm^{-1} est en réalité la raie très forte 919 cm^{-1} excitée par la deuxième raie du triplet indigo; la soi-disant raie 3 058 cm^{-1} considérée comme excitée par la raie 4047 Å est en réalité la raie Raman 1 293 excitée par 4358 Å. Les trois fréquences nouvelles sont : 1 063 cm^{-1} qui correspond à la liaison C-F,

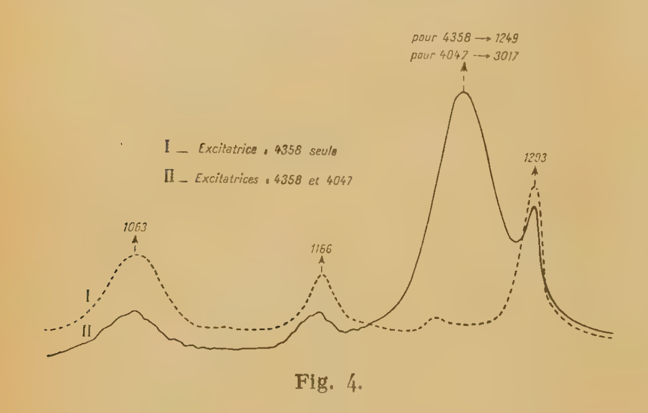


Fig. 4.

1 166 cm^{-1} et 1 293 cm^{-1}. La figure 4 montre en I une partie du spectre de $CHFBr_2$ excité par la raie 4358 Å seule; on y pointe les raies 1 063, 1 166 et 1 293 cm^{-1}. En II le même spectre est excité par l'ensemble 4047 et 4358 Å. La raie très forte 3017 cm^{-1} excitée par 4047 Å se trouve en 1 249 cm^{-1} par rapport à la 4358 Å. La raie 3 058,9 excitée par la 4047 Å viendrait en 1 290,9 par rapport à la 4358 Å et se confondrait ainsi avec la raie 1 293. Des mesures d'intensité nous ont montré qu'il n'y avait pas de renforcement de la raie 1 293 par rapport aux autres raies du spectre de $CHFBr_2$ quand on excitait par 4047 et 4358 Å au lieu d'exciter par 4358 seule. La raie 3 058 est donc bien à supprimer.

Le spectre ainsi complété a bien neuf fréquences propres dont six sont polarisées et trois dépolarisées. La correspondance avec le spectre de $CHFCl_2$ est parfaite.

Spectre de CHFClBr. — Le spectre décrit par Glockler et Leader [25] comporte onze fréquences que nous pointons également. Pour ce spectre comme pour celui de $CHFCl_2$) ν_1 est un doublet formé de deux raies toutes deux fortes (*fig.* 5). Il faut donc laisser subsister pour cette fréquence l'ensemble 648,5-658. Lecomte supprime en outre la raie 1 062 qui doit cependant être conservée comme raie fondamentale parce qu'elle caractérise la liaison C-F. La raie 735, d'ailleurs faible, que Lecomte laissait subsister doit être considérée comme une raie de combinaison : $735 \simeq 425 + 313$.

Toutes les fréquences sont bien polarisées comme il fallait s'y attendre pour une molécule AXYZT. Chacune des fréquences du spectre ainsi rectifié est bien encadrée par les fréquences correspondantes de $CHFBr_2$ d'une part, et de $CHFCl_2$ de l'autre.

L'ensemble des trois spectres de $CHFCl_2$, CHFClBr, $CHFBr_2$ est donc parfaitement cohérent et chacun de ces spectres est bien conforme à la théorie.

Raie C-H, *raie* C-F, *groupement angulaire* $C\langle{}^{H}_{F}$. — La raie C-H, comprise entre 3 011 et 3 030 cm^{-1} et polarisée, se rencontre pour tous les composés trihalogénés du méthane (ν_4). Pour ceux de ces dérivés qui contiennent en outre un seul atome de fluor on relève aussi une fréquence sensiblement fixe et toujours polarisée 1063, 1064, 1067 (ν_3), fréquence déjà observée dans les spectres des dérivés tétrahalogénés du méthane qui contiennent un seul atome de fluor. Cette raie doit être attribuée à la liaison C-F. Ainsi donc deux fréquences de valence, caractérisant la liaison du carbone avec les deux atomes les plus légers de la molécule, sont indépendantes du reste de la molécule et sont toutes deux polarisées. Elles nous font penser à la possibilité de considérer isolément un groupement angulaire $\widehat{HCF}$. Un tel groupement doit avoir trois fréquences, toutes polarisées δ_3, ν_4, ν_3. La fréquence δ_3 effectivement polarisée dépend du reste de la molécule. L'hypothèse ne se vérifie donc que d'une façon approchée, mais peut cependant être retenue pour aider à la classification des raies.

Spectres de $CHCl_2Br$ et $CHClBr_2$. — Nous avons refait ces spectres et déterminé l'état de dépolarisation des raies. Pour $CHCl_2Br$ nous n'avons pas trouvé la raie manquante. En ce qui concerne la dépolarisation une anomalie est commune aux deux spectres : l'impossibilité de distinguer entre soit 658 et 747, soit 716 et 760 laquelle des deux est polarisée.

Spectres des dérivés trihalogénés du deutérométhane. — Seuls les deutérochloroforme et -bromoforme ont été étudiés. Les spectres sont les suivants (Tableau XIII) :

TABLEAU XIII [extrait des Tables de Magat (27)].

		B.	C_2^2.	A.	C^2.	C_2.	C_1^1.	
$CDCl_3$		262	365	651	738	909	2255	(27)
	J...	15	10	10	8	5	10	
		dépol.	pol.	pol.	dépol.	dépol.	pol.	
$CDBr_3$		153,4	221,6	519,3	628,5	840-856	2247	(28)
	J...	8	10	7	3, l	3, l	4, l	

l, large.

Raie C-D. — L'examen de ces spectres et leur comparaison avec ceux du chloroforme et du bromoforme met en évidence l'existence d'une raie caractérisant la liaison C-D : 2255, 2247. Cette raie

est analogue à la raie C-H, la fréquence en est plus basse puisque D est plus lourd que H.

Groupement AX_3 *dans une molécule* AX_3Y. — On voit aussi en comparant entre eux les spectres de CCl_3H et CCl_3D d'une part, CBr_3H et CBr_3D, d'autre part, que chacun de ces ensembles à quatre fréquences, à peu de chose près pareilles pour les deux spectres : 261, 262 (dépol.); 366, 365 (pol.); 667, 651 (pol.); 761, 738 (dépol.) pour le premier par exemple. Ce spectre de quatre raies est tout à fait analogue au spectre de PBr_3 : 116 (dépol.); 162 (pol.); 380 (pol.); 400 (dépol.). Dans PBr_3 comme dans CCl_3 l'atome A est plus léger que l'atome X. On est donc amené lorsque l'atome Y est très léger à considérer la molécule AX_3Y comme constituée par un groupement AX_3 auquel on adjoindrait un atome Y. Le groupement AX_3 conserverait ses fréquences propres. L'apport de l'atome Y donnerait deux fréquences nouvelles correspondant aux oscillations de Y, l'une suivant l'axe ternaire (vibration symétrique), l'autre dans le plan perpendiculaire à cet axe (oscillation dégénérée). La vibration symétrique est ici la raie C-H ou C-D. Elle est indépendante du groupement CX_3, elle est la même pour CCl_3 et CBr_3. L'oscillation dégénérée dépend du reste de la molécule : 1216 dans $CHCl_3$, 1144 dans $CHBr_3$. Ces considérations théoriques ont été développées par Cabannes [1]. On peut également chercher à retrouver un groupement AX_3 dans CCl_3F et CBr_3F où le fluor est aussi relativement léger. Pour ces molécules en effet il existe une raie C-F. Si l'on compare par exemple les spectres de CBr_3F et de CBr_3H on aurait pour caractériser le groupement CBr_3 dans ces deux spectres : 150, 152 (dépol.); 218, 222 (pol.); 398, 539 (pol.); 743, 655 (dépol.). Les spectres sont de même type, mais seules les fréquences de déformation ont une valeur commune. L'hypothèse d'un groupement AX_3 qui conserverait son individualité dans ces molécules peut cependant être retenue pour aider à classer les fréquences.

b. Dérivés du silicium du type chloroforme. — Les spectres du silicichloroforme et du silicideutérochloroforme sont connus ainsi que ceux du silicibromoforme et du silicideutérobromoforme (Tableau XIV).

Tableau XIV.

		δ_{12}.	δ_3.	ν_1.	ν_{23}.	δ_{45}.	ν_4.	
$SiCl_3H$		179	250	489	587	799	2258	(29)
	J...	5	6	10	4, d	6, d	7, d	
	ρ...	0,846	0,29	0,056	0,74	0,72	0,20	
$SiCl_3D$		179	252	489	555		1647	(30)
$SiBr_3D$		114	167	360	468		1616	(30)
$SiBr_3H$		115	166	362	470	770	2236	(31)
	J...	2	3	5	4	2	5	

d, diffuse.

L'analogie avec les dérivés correspondants du carbone est frappante. On relève une raie Si-H commune aux spectres de $SiCl_3H$ et $SiBr_3H$ et une raie Si-D commune à ceux de $SiCl_3D$ et $SiBr_3D$. Les spectres des molécules $SiCl_3H$ et $SiCl_3D$ ont en commun quatre fréquences caractérisant le groupement $SiCl_3$ analogue ici encore à PBr_3; de même dans ceux des molécules $SiBr_3H$ et $SiBr_3D$ on relève quatre fréquences caractérisant le groupement $SiBr_3$.

c. Existe-t-il des dérivés de l'étain du type chloroforme ? — L'étude des solutions, de $SnCl_2$ dans ClH [32] et de $SnBr_2$ dans BrH [33] amène leurs auteurs à considérer l'existence d'acides $SnCl_3H$ et $SnBr_3H$ qui auraient le même type de structure que le chloroforme. Leur spectre comporterait cinq fréquences, la raie Sn-H n'apparaissant pas à cause de la dissociation des acides correspondants :

$SnCl_3H$...	112 (doublet) large, diffuse	218 diffuse	265 diffuse	312 fine, faible
$SnBr_3H$...	60 à 95 (doublet)	160 diffure	180 diffuse	215 fine, faible

Nous avons repris la question en étudiant l'état de dépolarisation des raies [34], [35].

Nous avons pu montrer que la dernière raie des spectres décrits par Volkringer et ses collaborateurs est due à un début d'oxydation des solutions étudiées et appartient au spectre des ions $SnCl_6^{--}$ ou $SnBr_6^{--}$. Les spectres sont donc constitués seulement par quatre raies et la considération de l'état de dépolarisation des deux dernières raies, seules étudiables, montre que l'on a affaire aux ions $SnCl_3^-$ et $SnBr_3^-$ de structure tétraédrique, l'atome d'étain occupant l'un des sommets du tétraèdre. Il y a lieu de comparer ces ions à $SbCl_3$ et non à PBr_3 comme précédemment, puisque l'atome A est ici plus lourd que l'atome X. Les spectres que nous avons obtenus sont :

$(SnCl_3)^-$...	120 large (doublet)	220 dépol.	275 pol.
$(SnBr_3)^-$...	65 à 93 (doublet)	154 dépol.	181 pol.

Si l'on veut comparer les acides $SnCl_3H$ et $SnBr_3H$ à CCl_3H et CBr_3H, il faut dire qu'il ne subsiste plus dans ces acides que le groupement AX_3, les deux fréquences (et non une seule) apportées par l'hydrogène ayant disparu par suite de la dissociation. Dans ces conditions il vaut mieux ne pas retenir cette comparaison.

5. **Dérivés dihalogénés du méthane.** — Dans son mémoire, Lecomte [3] donne un tableau (Tableau XV) des spectres d'un assez grand nombre de dérivés dihalogénés du méthane.

De nombreux points d'interrogation révèlent les difficultés rencontrées dans le classement des fréquences. Nous avons voulu résoudre le problème

dans le cas de CH_2Br_2 [45]. Pour cela nous avons repris la mesure du facteur de dépolarisation de ces raies et d'autre part étudié les spectres des molécules voisines CH_2BrCl et CH_2BrF.

TABLEAU XV (extrait de Lecomte).

		δ_1.	ν_1.	ν_2.	?.	?.	δ_4 (?).	δ_5.	ν_4.	ν_3.	
CH_2F_2	Ra...	532,4	746,2	?	1078,6		1261	1508,5	2963,4	3029,8	(36)
CH_2FCl	Ra...	385,3	742,8	?	1045,6		?	1467,9	2993,1	3048,3	(37)
CH_2Cl_2	Ra...	263	700	738	899	1153	?	1417	2985	3049	(2) (38) (39)
	IR...	275	714	737	892	?	1246	1428	2985	3049	(41) (42) (43)
CH_2ClBr	Ra...	226	603	726	?	1130	1224	1403	2986	3054	(44)
	IR...		602	724	849	?	1201	1404	–	–	(41)
CH_2Br_2	Ra...	174	576	636	806	1088	1183	1387	2986	3060	(2) (38) (39)
	IR...	189	575	644	810	1078	1176	1375	–	–	(40) (41) (43)
CH_2ClI	Ra...	194	527	718	801	?	1183	1392	2979	3048	(44)
CH_2BrI	Ra...	144	517	616	754	1065	1150	1374	2978	3053	(44)
CH_2I_2	Ra...	120	487	565	714	1026	1104	1350	2970	3091	(44)
	IR...	–	–	573	715	?	1095	1334	–	–	

Dans l'étude du spectre de CH_2Br_2 nous avons apporté grand soin à la détermination du facteur de dépolarisation de la raie 1 390 cm^{-1} parce que nos résultats étaient en désaccord avec ceux de Trumpy [39]. Le spectre de CH_2BrCl était décrit [44], mais huit raies seulement étaient signalées; nous avons pointé la neuvième et étudié la dépolarisation. Le spectre de CH_2BrF n'était pas connu.

La molécule tétraédrique CH_2Br_2 possède un axe binaire C_2^z et deux miroirs σ_x et σ_y. Les molécules CH_2BrCl et CH_2BrF ne présentent plus que σ_x comme élément d'itération. Les caractères des raies sont indiqués au début de ce mémoire. On doit trouver dans le spectre des molécules AX_2Y_2 quatre raies polarisées et cinq dépolarisées. Lorsqu'on passe du modèle AX_2Y_2 au modèle AX_2YZ, les raies polarisées du premier modèle restent polarisées dans le second, mais deux nouvelles raies, ν_2 et δ_4, deviennent polarisées. Effectivement nous avons constaté que, parmi les neuf raies observées, quatre sont polarisées dans CH_2Br_2 et six dans CH_2BrCl et CH_2BrF.

Il s'agit maintenant d'attribuer les fréquences observées aux différentes oscillations fondamentales prévues pour le modèle moléculaire en question.

Groupement CH_2. — Les oscillations des atomes d'hydrogène doivent fournir trois raies (deux polarisées et une dépolarisée), soit δ_3, ν_4, ν_3. Le groupement CH_2 admet en effet deux oscillations de valence : ν_4 symétrique, ν_3 antisymétrique (par rapport au miroir σ_x), et une oscillation de déformation : δ_3 symétrique. Dans les carbures saturés leur fréquence sont :

$\delta_3 = 1440$ (pol.) $\nu_4 = 2854$ (pol.) $\nu_3 = 2945$ (dépol.)

Dans CH_2Br_2 on trouve

$\delta_3 = 1390$ (pol.) $\nu_4 = 2988$ (pol.) $\nu_3 = 3060$ (dépol.)

Ces trois fréquences se trouvent avec les mêmes caractères dans CH_2BrCl et CH_2BrF. Elles se retrouvent également dans CH_2Cl_2. La raie située vers 1 400 cm^{-1} est bien polarisée, comme le prévoit la théorie, et nos mesures confirment celles de Cabannes et Rousset [2] qui trouvaient polarisée la 1 419 cm^{-1} de CH_2Cl_2, alors que Trumpy la considère comme dépolarisée.

Groupements $C\langle^{Br}_{Br}$, $C\langle^{Br}_{F}$, $C\langle^{Cl}_{Cl}$. On peut considérer à part les oscillations internes du groupement CBr_2 auquel correspondent les trois fréquences

$\delta_1 = 174$ (pol.) $\nu_1 = 576$ (pol.) $\nu_2 = 639$ (dépol.)

Lorsque ce groupement qui possède le miroir σ_y est remplacé par CBrF ou CBrCl qui ne le possède plus, les trois raies doivent être toutes trois polarisées; or on a bien

$\delta_1 = 227$ (pol.) $\nu_1 = 602$ (pol.) $\nu_2 = 728$ (pol.)
(pour CBrCl)

$\delta_1 = 314$ (pol.) $\nu_1 = 624$-641 (pol.) (*fig.* 6) $\nu_2 = 1050$ (pol.)
(pour CBrF)

Cette dernière fréquence caractérise la liaison C-F.

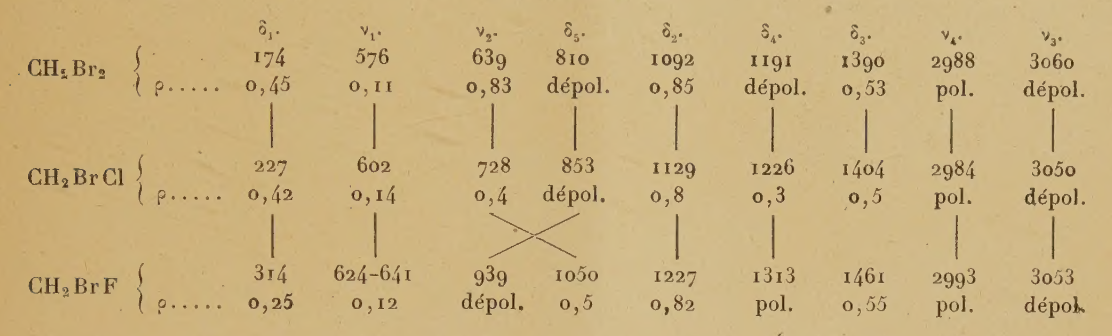
On voit donc la signification des quatre raies toujours polarisées ν_1, ν_4, δ_1, δ_3 et la raison pour laquelle la raie ν_2 devient polarisée dans AX_2YZ tandis que la raie ν_3 reste toujours dépolarisée. L'attribution de ces six raies est donc incontestable. Restent les fréquences δ_2, δ_4, δ_5 des oscillations provenant d'un déplacement relatif des deux triangles de même sommet CH_2 et CBr_2. Les trois raies sont dépolarisées dans CH_2Br_2 mais δ_4 doit être polarisée dans CH_2BrCl et CH_2BrF, elle est donc facile à identifier. En revanche il est impossible par la seule étude du spectre Raman, de dire à laquelle des oscillations δ_2 et δ_5 correspond chacune des fré-

quences 810 et 1 092 de CH_2Br_2, non encore classées. Il est vrai que l'oscillation δ_2 doit être inactive en absorption, mais en fait aucune des fréquences de CH_2Br_2 n'est inactive en absorption [41].

L'étude du spectre de $CHDBr_2$ permettrait probablement de trancher la question car c'est la fréquence δ_5 au lieu de δ_4 qui serait polarisée.

Dans le tableau récapitulatif suivant (Tableau XVI) nous avons considéré comme fréquence de l'oscillation δ_2 la moins absorbée dans le spectre infrarouge.

Tableau XVI.



		δ_1.	ν_1.	ν_2.	δ_5.	δ_2.	δ_4.	δ_3.	ν_4.	ν_3.
CH_2Br_2		174	576	639	810	1092	1191	1390	2988	3060
	ρ.....	0,45	0,11	0,83	dépol.	0,85	dépol.	0,53	pol.	dépol.
CH_2BrCl		227	602	728	853	1129	1226	1404	2984	3050
	ρ.....	0,42	0,14	0,4	dépol.	0,8	0,3	0,5	pol.	dépol.
CH_2BrF		314	624-641	939	1050	1227	1313	1461	2993	3053
	ρ.....	0,25	0,12	dépol.	0,5	0,82	pol.	0,55	pol.	dépol.

Dans le spectre de CH_2BrF la fréquence ν_1 est un doublet.

Les spectres qui vont suivre n'ont pas fait l'objet de mesures de notre part. Nous nous sommes seulement reportés aux auteurs des mémoires originaux et nous exposons simplement notre point de vue, soit qu'il y ait à faire un choix parmi les raies décrites en trop grand nombre, soit en ce qui concerne la classification de ces raies.

Spectre de CH_2FCl. — Le spectre décrit comportait en fait neuf fréquences. Les facteurs de dépolarisation ne sont pas mesurés, les intensités sont notées entre parenthèses

385,3 (10); 742,8 (10); 1004,3 (0,5);
1045,6 (2); 1352,5 (2); 1467,9 (2);
2910 (4); 2993 (10); 3048,3 (6).

La comparaison avec le spectre de CH_2FBr rend le classement facile. L'ensemble 2 910-2993 doit être un doublet imputable à la seule fréquence ν_4. Il manque donc une fréquence.

Spectre de CH_2F_2. — Le spectre décrit comporte dix fréquences. L'étude du facteur de dépolarisation des raies n'est pas faite. Les intensités sont notées entre parenthèses

532 (5); 746 (00); 1054,4 (3); 1078,6 (10);
1261,7 (9); 1293,5 (0); 1508,5 (3);
2837,7 (4); 2963 (10); 3029 (5).

Les considérations exposées plus haut pour CH_2Br_2 conduisent aux attributions suivantes :

Groupement CH_2.. $\delta_3 = 1508$ $\nu_4 = 2963$ $\nu_3 = 3029$
Groupement CF_2... $\delta_1 = 531$ $\nu_1 = 1054$-1078 $\nu_2 = 1261$

Dans CF_2Br_2 les fréquences de valence du groupement CF_2 étaient 1 077 et 1 143. Il semble tout à fait probable que l'ensemble 1054,4-1078 soit un doublet imputable à la seule fréquence ν_1. La comparaison avec le spectre de CH_2BrF conduit à choisir $\delta_2 = 1\,293$. Les raies 746 et 2 837,7 ne semblent pas devoir être retenues. Il manquerait encore deux fréquences. Nous proposons le tableau suivant (Tableau XVII) que des mesures de facteur de dépolarisation justifieraient.

Tableau XVII.

	δ_1.	ν_1.	δ_5.	ν_2.	δ_2.	δ_4.	δ_3.	ν_4.	ν_3.
CH_2BrF...	314	624-641	939	1050	1227	1313	1461	2993	3053
	pol.	pol.	dépol.	pol.	dépol.	pol.	pol.	pol.	dépol.
CH_2ClF....	385,3	742,8	1004,3	1045,6		1352	1467	2910-2993	3048
CH_2F_2....	531	1054-1078		1261	1293		1508	2963	3029

Dérivés dihalogénés du deutérométhane. — Trumpy [46] donne une partie du spectre de CD_2Br_2. C'est précisément celle qui correspond aux six fréquences de deux groupements CD_2 et CBr_2 comme le met en évidence l'auteur dans sa comparaison avec le spectre de CH_2Br_2. Les facteurs de dépola-

risation n'ont pas été déterminés.

CH_2Br_2		173	576	637	1390	2988	3054
	J...	8	10	4 (1)	3	4 (1)	2
CD_2Br_2		175	548	609	1023	2195	2235
	J...	5	6	2 (1)	1	2	1/2

(1), large.

6 **Dérivés monohalogénés du méthane.** — N'ayant pas abordé la question nous nous bornerons à reproduire le tableau de Lecomte [3] (Tableau XVIII).

TABLEAU XVIII (extrait de Lecomte).

		ν_1.	δ_{45}.	δ_3.	δ_{12}.	ν_4.	ν_{23}.
CH_3F	IR	1048	1200		1475	2965	2987
CH_3Cl	Ra	712		1378	1450	2955	3024
	IR	732	1020	1355	1460	2967	3047
CH_3Br	Ra	594		1296		2956	3050
	IR	598	956	1305	1450	2973	3062
CH_3I	Ra	522		1239	1412	2947	3046
	IR vap...	519	885	1225	1412	2971	3074
	IR liq...	-	882	1240	1445	-	-

7. **Oxyhalogénures de phosphore.** — Nous avons voulu, pour terminer l'étude des spectres Raman des molécules pentatomiques tétraédriques, présenter les résultats obtenus avec une série de molécules du même type qui n'auraient plus comme atome central un élément de la famille du carbone, Les spectres de $POCl_3$ et de $POBr_3$ sont faciles à interpréter, ceux des oxychlorobromures sont de bons exemples pour des édifices AX_2YZ.

Spectres de $POCl_3$ *et de* $POBr_3$. — Le spectre de $POCl_3$ est connu depuis longtemps. Citons par exemple l'étude faite par Cabannes [1]. Celui de $POBr_3$ a été déterminé par Gerding [47]. Les mesures des facteurs de dépolarisation ont été faites par ces auteurs. Les deux spectres ont bien trois raies polarisées et trois dépolarisées comme on pouvait le prévoir pour des molécules AX_3Y.

Raie P-O. — La comparaison de ces spectres montre une raie à peu près fixe comme position et toujours polarisée. Cette raie 1290, 1261 caractérise la liaison P-O.

Groupement AX_3. — Ici la recherche est facile puisque les molécules AX_3 existent à l'état libre. Le tableau suivant (Tableau XIX) reproduit les quatre spectres de PCl_3 et $POCl_3$ et de PBr_3 et $POBr_3$.

TABLEAU XIX.

	δ_{12}.	δ_3.	δ_{45}.	ν_1.	ν_{23}.	ν_4.
PCl_3....	190 (dépol.)	258 (pol.)		511 (pol)	484 (dépol.)	
$POCl_3$..	193 (dépol.)	270 (pol.)	338 (dépol.)	485 (pol.)	581 (dépol.)	1290 (pol.)
$POBr_3$..	118,5 (dépol.)	172,5 (pol.)	266 (dépol.)	340 (pol.)	488 (dépol.)	1261 (pol.)
PBr_3....	116 (dépol.)	162 (pol.)		380 (pol.)	400 (dépol.)	

Ce tableau montre un bon accord pour les fréquences de déformation $\delta_{1,2}$ et δ_3. Pour les fréquences de valence l'écart peut atteindre 20 pour 100. On remarquera que la fréquence ν_1, fréquence de valence symétrique, diminue quand on ajoute un atome nouveau. On constate au contraire que la fréquence dégénérée augmente. Il en résulte que l'ordre dans lequel on rencontre les fréquences ν_1 et $\nu_{2,3}$ s'il reste forcément le même dans PBr_3 et $POBr_3$, arrive à s'inverser quand on passe de PCl_3 à $POCl_3$. Comme pour les composés hydrogénés du carbone et du silicium, il est intéressant ici, comme l'exposait Cabannes [1], de rechercher, pour expliquer le spectre AX_3Y, un groupement AX_3 auquel s'ajoutent les deux fréquences apportées par l'adjonction de l'atome Y. Il faut prévoir une inversion possible de ν_1 et $\nu_{2,3}$ quand X est plus léger que A.

Spectres des oxychlorobromures. — Les spectres de $POCl_2Br$ et de $POClBr_2$ n'étaient pas décrits. Nous en avons déterminé les fréquences ainsi que leur facteur de dépolarisation. Les résultats publiés aux *Comptes rendus* [48] se traduisent par le tableau ci-contre (Tableau XX).

Les deux spectres de $POCl_2Br$ et de $POClBr_2$ ont bien neuf fréquences parmi lesquelles six sont polarisées et trois dépolarisées et correspondent donc bien à des édifices tétraédriques du type AX_2YZ.

On remarquera que, comme pour les spectres de $POCl_3$ et de $POBr_3$, on relève dans chacun d'eux la raie P-O (pol.).

L'évolution des fréquences quand on passe d'une molécule à la suivante est particulièrement facile à suivre, en particulier δ_3 ne saurait se confondre avec δ_4 ou δ_5. On voit donc que δ_3 reste une fréquence polarisée quand on passe du type AX_3Y au type AX_2YZ. Nous avons déjà vu plusieurs fois que δ_4 et δ_5 d'une part et ν_2 et ν_3 d'autre part, avaient des significations analogues et que l'une ou l'autre devait être polarisée dans le spectre d'un édifice AX_2YZ. On voit que chacune passe de polarisée à dépolarisée, ou l'inverse quand le plan de symétrie de la molécule change. Lors du passage

Tableau XX.

		δ_{12}	δ_1	δ_3	δ_{45}		ν_1	ν_{23}		ν_4	
$POCl_3$	n	193		267,4	337,4		486,2	581,2		1290	(1)
	J	8		6	7		10	3		5	
	ρ	0,83		0,64	0,81		0,05	6/7		0,40	
$POCl_2Br$	n	161	172	242	285	327	432	545	580	1285	
	J	2,4	2,7	3,2	3,5	0,9	10	f, l	f, l	m, l	
	ρ	6/7	0,7	0,3	0,55	6/7	0,05	pol.	dépol.	pol.	
$POClBr_2$	n	130	157	209,5	271	291	391	492	552	1275	
	J	3,6	–	5,4	2,5	–	10	f, l	f, l	m, l	
	ρ	0,66	dépol.	0,25	6/7	pol.	0,08	dépol.	pol.	pol.	
$POBr_3$	n	118		173	267		340	488		1261	
	J	7,5		6	5		10	faible		m	
	ρ	0,87		0,3	0,88		0,16	dépol.		pol.	(47)

f, faible; m, moyenne; l, large.

de $POCl_2Br$ à $POClBr_2$ le miroir σ_{Cl} est en effet remplacé par le miroir σ_{Br}. Les fréquences δ_1 et δ_2 n'ont pas du tout la même signification. La fréquence δ_1 est toujours la raie polarisée. On voit que l'ordre δ_1, δ_2 s'inverse quand on passe d'un des chlorobromures à l'autre. On pouvait remarquer la même inversion lors du passage de $CFCl_2Br$ à $CFClBr_2$ (Tableau X).

8. **Exemples d'application de la théorie de Fermi sur le dédoublement par résonance.** — Nous avons relevé au cours de ce travail un certain nombre de dédoublements de fréquences qui semblent pouvoir s'expliquer par la théorie de Fermi. Rappelons cette théorie : l'anharmonicité des vibrations intramoléculaires donne lieu à un couplage particulièrement fort si une fréquence ω_2 est voisine de la fréquence $2\omega_1$ ou $\omega_1 + \omega_3$, dans ce cas, au lieu d'observer une raie intense en ω_2 et une raie faible en $2\omega_1$ ou $\omega_1 + \omega_3$, on observe deux raies d'intensité comparable de part et d'autre de la position qu'occuperait la raie non perturbée. La figure 5 est constituée par l'enregistrement au microphotomètre de toutes ces fréquences dédoublées. Elle montre bien qu'on a affaire dans chaque cas à deux raies d'intensité comparable.

Reprenons chaque raie en particulier

CCl_4........ ν_{234} : 762–790 (as) ; ν_1 + δ_{345} : $460 + 313 = 773$; s × as = as

$TiCl_4$....... ν_{234} : 490–506 (as) ; ν_1 + δ_{12} : $389 + 120 = 509$; s × as = as

La théorie de Fermi expliquerait donc le dédoublement de la fréquence $\nu_{2,3,4}$ de CCl_4 et de $TiCl_4$. Malheureusement il semble que la fréquence $\nu_{2,3,4}$ de $TiBr_4$ soit également dédoublée et la théorie de Fermi n'expliquerait pas ce dédoublement. En ce qui concerne CBr_4 même si $\nu_{2,3,4}$ est un doublet, l'intensité des deux raies 654 et 672 étant trop différente, il n'y a pas lieu d'invoquer pour l'expliquer l'hypothèse de Fermi.

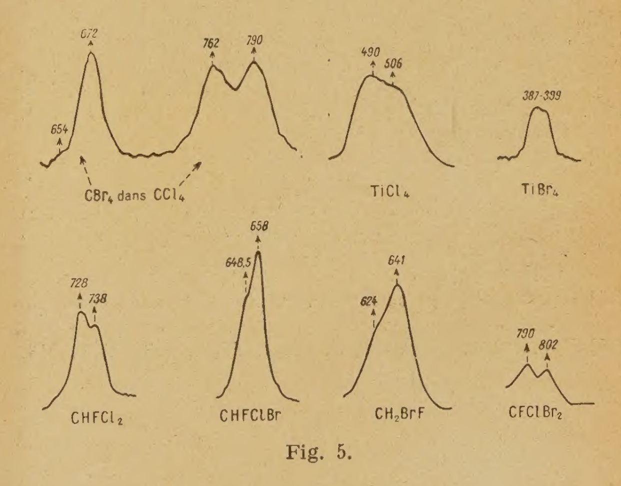


Fig. 5.

Pour les autres exemples il ne semble pas y avoir de doute. (Les spectres des molécules voisines pour lesquelles la coïncidence $\omega_2 \simeq 2\omega_1$ ou $\omega_2 \simeq \omega_1 + \omega_3$ n'a pas lieu, ne présente aucun dédoublement.)

$CFClBr_2$.... ν_1 : 790–802 (s) ; ν_1 + δ_5 : $462 + 340 = 802$; s × s = s

$CHFCl_2$..... ν_1 : 728–738 (s) ; δ_1 + δ_3 : $277 + 458 = 735$; s × s = s

$CHFClBr_2$..	648,5-658	227 + 425 = 652
	s	s × s = s
		δ_1. δ_1.
CH_2BrF....	624-641	314 + 314 = 628
	s	s × s = s

On expliquerait de la même façon un certain nombre de dédoublements rencontrés par d'autres auteurs.

Manuscrit reçu le 19 novembre 1945.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] CABANNES, *Annales de Physique*, 1932, **18**, p. 286.
[2] CABANNES et ROUSSET, *Annales de Physique*, 1933, **19**, p. 229.
[3] LECOMTE, *Annales de Physique*, 11e série, 1941, **15**, p. 258.
[4] LANGSETH, *Z. Physik*, 1931, **72**, p. 350.
[5] KOHLRAUSCH, *Struktur und Eingenschaften der Materie. Der Smekal-Raman-Effekt. Ergänzungsband*, 1931-1937.
[6] WOUTERS, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 5e série, 1934, **20**, p. 782.
[7] LECOMTE, VOLKRINGER et TCHAKIRIAN, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, p. 1927.
[7 *bis*] M. DE HEMPTINE, J. WOUTERS, M. FAYT, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 5e série, 1933, **19**, p. 318.
[8] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, p. 335.
[9] BESSON, *C. R. Acad. Sc.*, 1897, **124**, p. 683.
[10] TRUMPY, *Z. anorg. chemie*, 1927, **162**, p. 222.
[11] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, p. 64.
[12] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, p. 173.
[13] KAHOVEC, *Z. physikalische Chemie*, B, 1941, **48**, p. 188.
[14] YOST, E. LASETTRE et S. T. GROSS, *J. chem. Physics*, 1936, **4**, p. 325.
[15] BRADLEY, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, p. 908.
[16] BRADLEY, *Phys. Rev.*, 1932, **40**, p. 408.
[17] EUCKEN et BERTRAM, *Z. Phys. Chem.*, B, 1936, **31**, p. 361.
[18] GLOCKLER et LEADER, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 553.
[19] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, p. 828.
[20] GLOCKLER et BACHMANN, *Phys. Rev.*, 2e série, 1939, **55**, p. 669.
[21] BRADLEY Jr (C. A.), *Phys. Rev.*, 2e série, 1932, **40**, p. 408.
[22] GLOCKLER et LEADER, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, p. 125.
[23] KOLHRAUSCH (K. W. F.) et KÖPPL, *Wien. Ber.*, II *b*, 1935, **143**, p. 537.
[24] GLOCKLER et BACHMAN, *Phys. Rev.*, 2e série, 1938, **54**, p. 970.
[25] GLOCKLER et LEADER, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 553.
[26] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, p. 737.
[27] *Tables annuelles de constantes et données numériques. Effet Raman*, par MAGAT, vol. II, 1935-1936, Chap. XXVI, p. 26.
[28] O. REDLICH et F. FORDES, *Wien. Ber.*, KL, II *b*, 1936, **145**, p. 192.
[29] DE HEMPTINE et WOUTERS, *Nature*, 1936, **138**, p. 884.
[30] DELFOSSE, *Nature*, 1936, **137**, p. 868.
[31] DELFOSSE et GOOVAERTS, *Bull. Classe Science Acad. Roy. Belg.*, 1935, **21**, p. 410.
[32] VOLKRINGER et TCHAKIRIAN et Mme FREYMANN, *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **199**, p. 292.
[33] TCHAKIRIAN et VOLKRINGER, *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **200**, p. 1758.
[34] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 65.
[35] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, p. 761.
[36] GLOCKLER et LEADER, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 382.
[37] GLOCKLER et BACHMAN, *Phys. Rev.*, 2e série, 1939, **55**, p. 1273.
[38] KOHLRAUSCH et YPSILANTI, *Z. Phys. Chem.*, B, 1935, **29**, p. 274.
[39] TRUMPY, *Z. Physik*, 1934, **88**, p. 226 et 1934, **90**, p. 133.
[40] LECOMTE, *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, p. 1011.
[41] EMSCHWILLER (G.) et LECOMTE J., *J. de Physique* 1937, **8**, p. 130.
[42] CORIN et SUTHERLAND, *Roy. Soc. Proc.*, A, 1938, **165**, p. 43.
[43] PARODI, *Thèse*, Paris, 1938. — BARCHEWITZ et PARODI, *J. de Physique*, 1939, **10**, p. 143.
[44] W. BACHER et J. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, B, 1939, **43**, p. 191.
[45] M. L. DELWAULLE, *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **217**, p. 172.
[46] TRUMPY, *Z. für Physik*, 1936, **100**, p. 250.
[47] GERDING, *Travaux chimiques des Pays-Bas*, 1942, **61** p. 419.
[48] M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, p. 817.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. 122922 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1946.